

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

**ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА**

**МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ**

до виконання лабораторних робіт  
з навчальної дисципліни

***ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА  
ХІМІЧНИХ РЕЧОВИН І МАТЕРІАЛІВ***

*(для студентів I курсу денної та заочної форм навчання  
другого (магістерського) рівня вищої освіти  
за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія)*

**Харків  
ХНУМГ ім. О. М. Бекетова  
2020**

Методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт з навчальної дисципліни «Технології виробництва хімічних речовин і матеріалів» (для студентів 1 курсу денної та заочної форм навчання другого (магістерського) рівня вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія) / Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова; уклад. : С. В. Нестеренко, О. О. Мураєва; І. С. Зайцева, Т. Д. Панайотова. – ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2020. – 84 с.

Укладачі : С. В. Нестеренко, О. О. Мураєва,  
І. С. Зайцева, Т. Д. Панайотова

Рецензент

**Г. І. Гуріна**, кандидат хімічних наук, доцент Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова

*Рекомендовано кафедрою хімії, протокол № 3 від 28.10.2019.*

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
Лабораторна робота 1 Загальні правила роботи і техніка безпеки для працюючих у хімічній лабораторії. Хімічний посуд.....	5
Лабораторна робота 2 Визначення кислотності та лужності води.....	13
Лабораторна робота 3 Визначення форм карбонатної кислоти та карбонатної твердості води.....	18
Лабораторна робота 4 Визначення загальної твердості води, вмісту іонів кальцію і магнію.....	26
Лабораторна робота 5 Визначення вмісту сульфат-іонів у воді.....	31
Лабораторна робота 6 Визначення вмісту хлорид-іонів у воді методом Мора.....	35
Лабораторна робота 7 Визначення перманганатної окисності води методом Кубеля.....	38
Лабораторна робота 8 Визначення оксиду заліза в магнезиті	44
Лабораторна робота 9 Поляриметричне вивчення кінетики інверсії сахарози.....	51
Лабораторна робота 10 Методи очищення та виділення органічних сполук.....	60
Лабораторна робота 11 Захист металів від корозії.....	63
Лабораторна робота 12 Визначення швидкості корозії металів.....	69
Лабораторна робота 13 Визначення активного оксиду кальцію у вапні..	73
Лабораторна робота 14 Порівняння різних видів каталізу.....	75
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	83

## ВСТУП

Ці методичні рекомендації призначені для студентів 1 курсу денної та заочної форм навчання з навчальної дисципліни «Технології виробництва хімічних речовин і матеріалів» для студентів 1 курсу денної та заочної форм навчання другого (магістерського) рівня вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія.

Мета цих методичних рекомендацій – ознайомлення студентів з методами отримання хімічних речовин і методами хімічного аналізу, що мають широке застосування у промислових і виробничих лабораторіях при визначенні вмісту і властивостей речовин та матеріалів. Методичні рекомендації побудовані таким чином, що виконанню конкретних лабораторних робіт передують розгляд у загальних рисах теоретичних основ хімічного методу, його технічного обладнання, методики виконання вимірів. Під таким кутом зору розглядаються процеси контролю технологічних процесів отримання речовин та матеріалів. Закріпленню кожної теми сприяють наведені після кожної лабораторної роботи контрольні запитання. Методичні рекомендації можуть використовуватися студентами протягом навчального семестру і складені відповідно до робочої програми.

## Лабораторна робота 1 Загальні правила роботи і техніка безпеки для працюючих у хімічній лабораторії. Хімічний посуд

### Загальні правила роботи й техніка безпеки

Під час роботи в хімічній лабораторії необхідно суворо дотримуватися таких загальних правил безпеки:

1. Студенти обов'язково повинні працювати в халатах, вони зобов'язані підтримувати чистоту й порядок на робочому місці в лабораторії.

2. Слід точно дотримуватись порядку й послідовності операцій, вказаних у даних методичних вказівках. Не дозволяється приступати до виконання лабораторної роботи доти, доки студент не опанує всієї техніки її проведення.

3. Склянки з реактивами загального користування повинні знаходитись на визначеному місці; забороняється їх переносити на робочі столи. Слідкуйте за тим, щоб на всіх банках з реактивами були етикетки з написом назви речовини та її концентрації. Перед і після використання скляного посуду, його слід ретельно вимити.

4. Працювати в лабораторії слід обережно, не проливати і не просипати реактиви. Надлишки реактивів **суворо забороняється** зсипати чи зливати назад у склянку з чистими реактивами.

5. Досліди з легкозаймистими, леткими, вогнебезпечними, токсичними речовинами, або речовинами, які мають неприємний запах, слід проводити подалі від відкритого полум'я і у витяжній шафі.

6. Забороняється зливати в раковину залишки кислот, лугів, вогнебезпечні рідини й рідини з сильним запахом; їх треба зливати в спеціальні склянки.

7. Категорично забороняється пробувати на смак або запах хімічні речовини, або пити воду з хімічного посуду.

8. Забороняється під час нагрівання рідин і твердих речовин у пробірках спрямовувати їх отвором на себе, або в бік студентів, які знаходяться поряд; забороняється нахилитись над склянками, або заглядати в пробірку зверху, щоб уникнути нещасного випадку в разі можливого викиду нагрітої речовини або

уламків скла.

9. Прилади, які необхідно нагрівати, або з яких будуть виділятися гази не слід залишати закритими.

10. Категорично забороняється вмикати без дозволу викладача будь-які прилади й рубильники.

11. При всіх роботах, коли можливе розбризкування їдких речовин (переливання кислот, лугів, або подрібнення чи розтирання в ступках, сплавлення та ін.) необхідно одягати захисні окуляри.

12. Для попередження бурхливого закипання і викиду рідини, яка нагрівається до кипіння, необхідно користуватись "кипілками" (шматочками подрібненого фарфору або скляні кільки). «Кипілки» забороняється додавати в нагріту до кипіння рідину, їх слід вносити тільки в холодну рідину.

13. Під час розведення концентрованих кислот, особливо сульфатної, слід лити її у воду, а не навпаки.

14. У разі виникнення непорозумінь стосовно виконання дослідів лабораторної роботи необхідно припинити роботу й звернутися до викладача.

15. На робочому місці категорично забороняється вживати їжу та пити воду. Після закінчення роботи необхідно як слід вимити руки.

16. По закінченню роботи необхідно привести в порядок своє робоче місце.

17. У разі нещасного випадку слід негайно звернутися до викладача.

#### Техніка безпеки при роботі з газовими пальниками

Під час використання газових пальників, слід пам'ятати, що газ є отруйною і вибухонебезпечною речовиною. Неправильне й неохайне поводження з газовими пальниками може спричинити отруєння, пожежу, вибух. Потрібно спершу запалити сірник, а потім відкрити кран надходження газу. **Слідкуйте за тим, щоб газ не проскочив у середину пальника.** Якщо газ або зникає, або стає подовженим і горіння супроводжується свистінням, то це означає, що горіння відбувається всередині гумової трубки, що може привести до її займання. В цьому випадку негайно закрийте кран, зачекайте, поки пальник охолоне, і лише після

цього знову запалюйте його, попередньо зменшивши приток повітря.

***В разі появи запаху газу в лабораторії негайно повідомте про це керівника практики, загасіть вогонь, відчиніть двері й вікна, вийдіть з лабораторії!!!***

#### Допомога при термічних і хімічних опіках

У разі **термічного** опіку (полум'ям пальника або нагрітими предметами) уражене місце необхідно негайно протерти ватою, намоченою етиловим спиртом або розчином перманганату калію. В разі сильного опіку потрібно накласти стерильну пов'язку або накрити обпечене місце чистою тканиною і обов'язково звернутись до лікаря.

Концентровані кислоти (хлоридна, сульфатна, нітратна тощо) та луги (їдкий натр, їдкий калій) при потраплянні на шкіру або в очі можуть завдати дуже тяжкі **хімічні** опіки. При опіках шкіри кислотою уражене місце слід негайно промити великою кількістю води, потім 3–5 %-ним розчином питної соди (гідрокарбонатом натрію) і знову ретельно промити водою. При потраплянні кислот або кислотної пари в очі, або до ротової порожнини, треба багаторазово промити їх струменем води, потім розчином питної соди та знову водою. При опіках шкіри їдкими лугами слід добре промити вражене місце водою (до зникнення відчуття слизькості), а потім 3–5 %-ним розчином оцтової (або борної) кислоти. В разі опіку очей лугом треба їх промивати під струменем води не менше 15 хвилин і негайно звернутися до лікаря.

#### Хімічний посуд

В аналітичних лабораторіях найбільш поширене застосування має мірний посуд (мірні конічні колби, бюретки, піпетки, мірні циліндри, стакани й мензурки тощо), який має певні функції та особливості в роботі.

***Мірні колби*** (рис. 1) – плоскодонні колби з подовженим, вузьким горлом, на яке нанесена кругова позначка. Об'єм розчину до кругової позначки визначає місткість мірної колби.

На практиці використовують мірні колби місткістю 50, 100, 250, 500, 1 000 мл. Мірні колби застосовують для приготування розчинів точної концентрації з фіксаналів або за точною наважкою речовини, а також для розбавлення розчинів. У мірних колбах **категорично** не дозволяється нагрівати й довгий час зберігати розчини, здійснювати хімічні реакції.



При приготуванні розчину мірну колбу потрібно брати тільки за горло і обов'язково вище позначки, щоб не змінити температуру розчину. Розчин або воду наливають до позначки таким чином, щоб вигнутий меніск рідини торкався позначки своєю нижньою частиною. При цьому позначка колби повинна знаходитися точно на рівні очей.

Рисунок 1 – Мірні колби

**Бюретки** (рис. 2) – градуйовані скляні трубки, що мають однаковий діаметр по всій довжині. Вони закріплюються вертикально на лабораторному штативі.

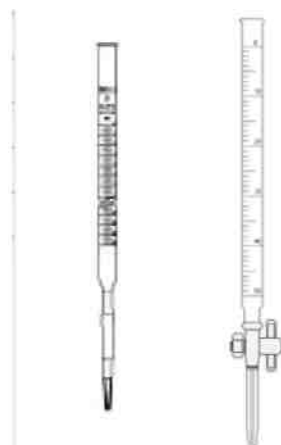


Рисунок 2 – Бюретки

В нижній частині бюретки мають скляний кран або гумову трубку зі скляною кулькою (або затискувачем), які з'єднані зі скляним капіляром для витоку розчину. Бюретки призначені для титрування або для вимірювання невеликих об'ємів розчинів у серійних аналізах. Найчастіше використовують бюретки місткістю 25, 50 мл з ціною поділки 0,1 мл. Таким чином, можна за допомогою бюретки виміряти об'єм з точністю до 0,03 мл, умовно поділяючи одну поділку бюретки на три частини.

Правила користування бюретками:

1) бюретку влаштовують у штативі чітко вертикально за допомогою металевих лапок і спеціальних затискувачів;

2) перед початком роботи бюретку через лійку двічі –промивають дистильованою водою, потім – робочим розчином, яким будуть титрувати, і тільки потім заповнюють робочим розчином до нульової позначки, контролюючи,



щоб не було бульбашок повітря в скляному капілярі;

3) розчин з бюретки при титруванні додавати краплями, не допускаючи витікання струменем. Розчин у колбі, що титрують, обов'язково ретельно перемішувати;

4) при всіх відліках за бюреткою очі спостерігача повинні розташовуватися чітко на рівні меніска рідини.

**Піпетки** – скляні трубки з розширенням у середній частині – «**піпетки з кулькою** – піпетки Мора» (рис. 3, а). У верхній частині піпетки є одна кругова позначка, яка визначає її місткість (10, 25, 50, 100 мл), а її нижня частина витягнута в капіляр («носик» піпетки). Піпетка такої форми призначена для точного відбору проб розчинів певного об'єму (аліквот).



Рисунок 3 – Піпетки: *а – піпетка Мора; б – градуйована піпетка*

У лабораторній практиці застосовують також **градуйовані піпетки** (рис. 3, б). Це градуйовані циліндричні скляні трубки з відтягнутим кінцем, які мають різні значення ціни поділки. Такі піпетки використовують, як правило, для допоміжних операцій

Правила користування піпетками:

- 1) піпетка повинна бути чистою;
- 2) носик піпетку занурюють у стаканчик з розчином і всмоктують його за допомогою резинові груші;
- 3) як тільки розчин у піпетці підніметься вище позначки, грушу швидко від'єднують від піпетки й швидко затуляють верхній отвір піпетки вказівним

пальцем;

4) тримаючи вертикально над стаканчиком піпетку, її встановлюють таким чином, щоб позначка піпетки знаходилася на рівні очей, трохи послаблюють тиск вказівного пальця, щоб розчин почав поступово витікати в стаканчик доти, доки нижній меніск розчину не торкнеться позначки, після чого припиняють витікання розчину;

5) вводять носик піпетки до колби або склянки, куди потрібно перенести порцію розчину (не торкаючись стінок посудини) і зливають розчин;

6) при зливанні всього розчину категорично **не дозволяється** видувати з кінчика піпетки утримувану капілярними силами краплю розчину, тому що піпетка градуйована на вільний злив. Після того, як розчин стече з піпетки, торкаються піпеткою до горла колби (склянки) і ще 5–10 сек чекають.

**Конічні колби** (рис. 4) – плоскодонні конічні колби місткістю 200–500 мл. Ці колби завжди використовують при титруванні. В них вміщують піпеткою певний об'єм проб води або інших розчинів.



Рисунок 4 – Конічні колби

**Мірні градуйовані циліндри** (рис. 5) й **мензурки** (рис. 6) використовуються для грубого відмірювання об'єму рідини, існують різної ємкості: 5, 10, 25, 50, 100, 150, 250, 500, 1 000 і 2 000 мл.



Рисунок 5 – Мірні циліндри

Рисунок 6 – Мензурка

**Хімічні стакани** (рис. 7) бувають різної ємкості (від 50 до 1000 мл), їх використовуються для допоміжних робіт з водними розчинами й органічними рідинами.

**Крапельниці** (рис. 8) використовують для дозування індикаторів і повільного додавання реагенту до реакційної суміші.



Рисунок 7 –  
Хімічні стакани



Рисунок 8 –  
Крапельниця



Рисунок 9 –  
Бюкс



Рисунок 10 – Лійка  
фільтрування крізь  
паперові фільтр

**Бюкс** – стаканчик з притертою пробкою (рис. 9) використовують для зважування, висушування і зберігання речовин.

**Лійка лабораторна** (рис. 10) використовують для переливання рідин або їх фільтрації



Рисунок 11 – Промивалка



Рисунок 12 – Ексикатор

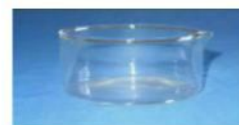


Рисунок 13 – Кристалізатор

**Промивалка** (рис. 11) призначена для промивання осадів, посуду й приготування розчинів.

**Ексикатор** (рис. 12) – посуд, у якому підтримують певну вологість повітря (звичайно близьку до нуля), виготовлений з товстого скла. Використовують для повільного висушування за кімнатної температури й зберігання гігроскопічних

сполук.

**Кристалізатор** (рис. 13) – тонкостінний плоскодонний скляний посуд для перекристалізації речовин; застосовують у лабораторній практиці.

#### Миття хімічного посуду

Хімічний посуд перед проведенням дослідів обов'язково необхідно ретельно вимити. **Посуд вважається чистим, якщо після виливання з нього води на внутрішній поверхні посуду не залишається крапель.**

Новий або мало забруднений посуд достатньо вимити водою з додаванням до неї будь-якого миючого засобу, промити декілька разів водопровідною водою і ополоснути дистильованою водою.

Для миття забрудненого скляного посуду використовують наступні миючі засоби:

1. **Розчин соди  $Na_2CO_3$ .** Рекомендують використовувати гарячий 30–40 % розчин  $Na_2CO_3$ . Після миття посуд промивають декілька разів водопровідною і ополіскують дистильованою водою.

2. **Хромові суміші** – дуже ефективний миючий розчин. Рецептів приготування хромової суміші багато, наприклад: дихромат калію – 60 г, концентрована сульфатна кислота 80 мл, вода – 270 мл). Забруднений посуд заповнюють на 1/3–1/4 хромовою сумішшю, обертальними рухами змочують усі стінки посуду, залишають стояти 1–2 хв. Після чого зливають хромову суміш назад у склянку (*ні в якому разі не у водопровідну раковину!*), посуд дуже ретельно промивають водопровідною водою, а потім 2–3 рази ополіскують дистильованою.

Сушити скляний посуд потрібно не завжди. Вимитий посуд часто достатньо перевернути до гори дном і дати воді збігти. Хімічний посуд ніколи не витирають рушником зсередини. В разі потреби висушування скляного посуду, це роблять у сушильній шафі (**окрім мірного посуду, котрий забороняється висушувати нагріванням**). Використовувати висушений в шафі посуд можна тільки після повного його остигання і прийняття температури приміщення.

## Лабораторна робота 2 Визначення кислотності та лужності води

### Самостійна підготовка

Проробити такі питання

1. Що таке кислотність води, присутністю яких сполук вона зумовлена?
2. Що таке загальна, вільна, активна кислотності води?
3. Як визначають різні форми кислотності води?
4. Що таке лужність води, присутністю яких сполук вона зумовлена?
5. Що розуміють під загальною та вільною лужністю води?
6. Що таке гідрокарбонатна, карбонатна та гідратна лужність води?
7. Як визначають різні форми лужності?

### Робота в лабораторії

Посуд і реактиви

1. 0,1 М розчин  $NaOH$ ; 0,1М розчин  $HCl$ .
2. Індикатори: метиловий жовтогарячий (метилоранж) і фенолфталеїн (0,1 % розчини).
3. Бюретка місткістю 25 мл.
4. Конічна колба місткістю 200–250 мл.
5. Піпетки місткістю 100 мл.

### Кислотність води. Загальні відомості

Кислотність природних вод залежить в основному від вмісту розчиненого вільного діоксиду вуглецю, гумінових та інших слабких органічних кислот. Визначення кислотності проводять, як правило, одразу після відбору проби води. Під кислотністю води розуміють вміст у воді речовин, що реагують з 0,1 М розчином  $NaOH$ . Визначення кислотності проводять, як правило, одразу після відбору проби води.

Кислотність природних незабруднених вод зумовлена:

- вмістом розчиненого діоксиду вуглецю  $CO_2$ ;

– вмістом гумінових й інших слабких органічних кислот.

Величина рН таких природних вод більше за 4,4. Якщо рН води менша ніж 4,4, то така вода може бути забруднена сильними мінеральними кислотами або солями, що утворені сильними кислотами й слабкими гідроксидами, які у воді гідролізуються з утворенням кислого середовища.

Кислотність води визначають титруванням проби води 0,1 М розчином *NaOH* [1]. Відомо, що при титруванні електрометричним методом за допомогою рН-метру, кінець титрування вільної кислотності має місце при  $\text{pH} \approx 4,4$ , а загальної кислотності – при  $\text{pH} \approx 8,3$ . При звичайному титруванні з використанням індикаторів метилового жовтогарячого (інтервал переходу забарвлення від – 3 до 4,4, а  $\text{pT} = 4$ ) і фенолфталеїну (інтервал переходу забарвлення рН – від 8,2 до 10, а  $\text{pT} = 9$ ) кількість 0,1 М розчину *NaOH*, при використанні якого рН розчину досягає значення 4,4 (жовте забарвлення метилоранжу), відповідає вільній кислотності, а 9 (слабке рожеве забарвлення) – загальній кислотності. Якщо рН досліджуваної води більше за 9 (забарвлення фенолфталеїну рожеве), то її кислотність дорівнює нулю.

#### Методика визначення загальної кислотності (рН від 0 до 9)

У конічну колбу місткістю 200–250 мл піпеткою відібрати 100 мл досліджуваної води, додати 3–4 краплини фенолфталеїну і титрувати 0,1 М розчином *NaOH* (розчин лугу додавати краплинами) до появи слабого рожевого забарвлення розчину, яке не повинно зникати протягом 2–3 хв. Титрування повторити декілька разів до отримання не менше, ніж трьох результатів, що відрізняються не більше, ніж на 0,1 мл. Загальну кислотність (ммоль/л) розраховують за формулою:

$$K = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})}, \quad (2.1)$$

де  $C(\text{NaOH})$  – молярна концентрація *NaOH* у розчині, моль/л;

$V(\text{NaOH})$  – об'єм робочого розчину *NaOH*, витрачений на титрування з фенолфталеїном, мл;

$V(H_2O)$  – об'єм проби води, мл.

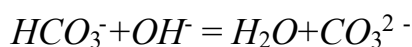
Методика визначення вільної кислотності ( $pH < 4,4$ )

У конічну колбу місткістю 250–350 мл піпеткою налити 100 мл досліджуваної води, додати 3–4 краплини метилового жовтогарячого і титрувати 0,1 М розчином  $NaOH$  до зміни кольору від червоного до жовтого. Якщо при додаванні до проби води метилового жовтогарячого забарвлення води стає жовтим, то це означає, що вільна кислотність дорівнює нулю. Титрування повторюють кілька разів до отримання не менше, ніж трьох результатів, що відрізняються не більше, як на 0,1 мл.

Вільну кислотність (ммоль/л) розраховують за формулою (2.1).

Лужність води. Загальні відомості

Під загальною лужністю води розуміють суму аніонів  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ , що містяться у воді. Одночасно всі аніони існувати не можуть унаслідок протікання кислотно-лужної взаємодії:



Іони  $HCO_3^-$  існують у інтервалі  $pH$  4–9. При  $pH < 9$  тільки гідрокарбонат-іони зумовлюють загальну лужність води. Іони  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$  існують при  $pH > 9$  і зумовлюють вільну лужність води.

Метод визначення загальної лужності води і її компонентів базується на титруванні проби води 0,1 М розчином  $HCl$  у присутності метилового жовтогарячого до переходу забарвлення від жовтого до жовтогарячого. При цьому можливий перебіг таких реакцій:



Вільну лужність визначають титруванням проби води 0,1 М розчином  $HCl$  у присутності фенолфталеїну до знебарвлення його розчину ( $pH < 8,2$ ).

**Якщо титрування проводити за допомогою  $pH$ -метру (електрометричний метод), то кінець титрування вільної лужності має**

*місце при  $pH \approx 8,3$ , а загальної лужності при  $pH \approx 4,5$ .*

При звичайному титруванні з використанням індикаторів метилового жовтогарячого і фенолфталеїну кількість 0,1 М розчину  $HCl$ , при використанні якого рН розчину досягає значення 8,2 (знебарвлення фенолфталеїну), відповідає вільній лужності, а 4 (перехід жовтого забарвлення в жовтогаряче) – загальній лужності.

Якщо рН досліджуваної води менше за 4 (забарвлення метилового жовтогарячого – жовтогаряче або червоне), то її лужність дорівнює нулю.

*Визначення лужності треба проводити безпосередньо після відбору проби води, але не пізніше, ніж через 24 год.*

#### Методика визначення вільної лужності ( $pH > 9$ )

У конічну колбу на 200–250 мл відміряти піпеткою 100 мл досліджуваної води, додати 3–4 краплини фенолфталеїну і титрувати 0,1 М розчином  $HCl$  до знебарвлення розчину від однієї краплини розчину  $HCl$ . Титрування повторюють кілька разів до отримання не менше, ніж трьох результатів, що відрізняються не більше, чим на 0,1 мл. Вільну лужність ( $L_B$ ) розраховують за формулою

$$L_B = \frac{C(HCl) \cdot V(HCl) \cdot 1000}{V(H_2O)}, \quad \text{ммоль/л} \quad (2.5)$$

де  $C(HCl)$  – молярна концентрація розчину  $HCl$ , моль/л;

$V(HCl)$  – об'єм 0,1 М розчину  $HCl$ , витрачений на титрування в присутності фенолфталеїну, мл;

$V(H_2O)$  – об'єм проби води, що взяли для дослідження, мл.

#### Методика визначення загальної лужності води

У конічну колбу місткістю 250 мл піпеткою відміряти 100 мл досліджуваної води, додати 3–4 краплини метилового жовтогарячого і титрувати 0,1 М робочим розчином  $HCl$  до переходу забарвлення від жовтого до жовтогарячого ( $pH = 4$ ). Титрування повторюють кілька разів до отримання не менше, ніж трьох



результатів, що відрізняються не більше, як на 0,1 мл.

Розрахунок лужності загальної ( $L_3$ ) ведуть за формулою

$$L_3 = \frac{C(HCl) \cdot V(HCl) \cdot 1000}{V(H_2O)}, \text{ ммоль/л} \quad (2.6)$$

де  $C(HCl)$  – молярна концентрація розчину  $HCl$ , моль/л;

$V(HCl)$  – об'єм 0,1 М розчину  $HCl$ , витрачений на титрування в присутності метилового жовтогарячого, мл;

$V(H_2O)$  – об'єм проби води, що взяли для дослідження, мл.

**Примітка.** Загальну й вільну лужність можна визначити в інший спосіб – у одній пробі води.

**Хід визначення.** Спочатку знаходять вільну лужність, титруючи пробу води 0,1 М розчином  $HCl$  з фенолфталеїном ( $V_1$ ) до знебарвлення (див. дослід 6.4.1). Потім до цієї ж проби води, після зникнення рожевого забарвлення, додають 3–4 краплини метилового жовтогарячого і продовжують титрувати 0,1 М розчином  $HCl$  до переходу забарвлення від жовтого до жовтогарячого ( $V_3$ ).

Тоді, вільну лужність розраховують за формулою (6.5), а загальну лужність за формулою

$$L_3 = \frac{C(HCl) \cdot (V_1 + V_3) \cdot 1000}{V(H_2O)} \quad (2.7)$$

За результатами такого визначення різних видів лужності води можна розкласти лужність на **гідратну, карбонатну й гідрокарбонатну** та оцінити внесок кожної з них у загальну лужність води.

1. Якщо  $V_1 = V_3$ , то лужність води зумовлена виключно іонами  $CO_3^{2-}$  і така лужність має назву карбонатної лужності. Для обчислення карбонатної лужності використовують об'єм  $2V_1$ .

2. Якщо  $V_1 > V_3$ , то компонентами лужності води є іони  $CO_3^{2-}$  і  $OH^-$ . Ці іони зумовлюють карбонатну й гідратну лужність, відповідно. Для обчислення карбонатної лужності використовують об'єм  $2V_3$ , гідратної лужності – об'єм  $(V_1 - V_3)$ .

3. Якщо  $V_1 < V_3$  то компонентами лужності води є іони  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ . Ці іони

зумовлюють карбонатну й гідрокарбонатну лужність води. Для обчислення карбонатної лужності використовують об'єм  $2V_1$ , гідрокарбонатної ( $V_3 - V_1$ ). Загальну лужність обчислюють з урахуванням ( $V_1 + V_3$ ).

Оцініть, які іони зумовлюють лужність води та внесок кожної з лужностей води в загальну лужність води.

*Згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10 загальна лужність питної води повинна бути в межах 0,5–6,5.*

### **Лабораторна робота 3 Визначення форм карбонатної кислоти та карбонатної твердості води**

Самостійна підготовка

Проробити такі питання:

1. Що називають вільною, напівзв'язаною та зв'язаною карбонатною кислотою?

2. Що таке рівноважна карбонатна кислота, як змінюється її наявність при підвищенні карбонатної твердості води і зростанні концентрації іонів  $\text{Ca}^{2+}$  ?

3. Яка карбонатна кислота називається агресивною? Поясніть дію агресивної карбонатної кислоти на бетон і корозію металевих труб.

4. Методика визначення вільної карбонатної кислоти, карбонат – і – гідрокарбонат-іонів.

3. Обчислення агресивної  $\text{CO}_2$  за даними аналізу.

4. Що таке карбонатна твердість води, в яких одиницях її вимірюють?

5. Наявністю яких сполук у воді зумовлена карбонатна твердість води?

6. Якими способами можна усунути карбонатну твердість води?

7. Як визначають карбонатну твердість? Дати обґрунтування вибору індикатора при визначенні карбонатної твердості.

## Робота в лабораторії

Посуд і реактиви:

1. 0,1 М розчин NaOH; 0,1 М розчин HCl.
2. Індикатори: 0,1 % розчини фенолфталеїну та метилоранжу (метиловий жовтогогарячий).
3. Бюретка місткістю 25 мл.
4. Конічна колба місткістю 250 мл.
5. Піпетка місткістю 100 мл.

### Визначення форм карбонатної кислоти

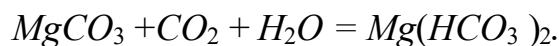
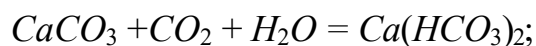
Карбонатна кислота (вуглекислота) у воді може бути присутня в трьох формах: **вільної ( $CO_2$ )**, **напівз'язаної ( $HCO_3^-$ )** і **зв'язаної ( $CO_3^{2-}$ )**.

**Діоксид вуглецю  $CO_2$** , під час розчинення у воді, частково вступає з нею у взаємодію з утворенням карбонатної кислоти. Окремо визначити вміст діоксиду вуглецю і карбонатної кислоти у воді важко, тому сумарну концентрацію цих компонентів приймають за концентрацію **вільної вуглекислоти**. Так як тільки близько 1 % розчиненого діоксиду вуглецю утворює карбонатну кислоту, розрахунок вмісту вільної вуглекислоти ведуть на діоксид вуглецю  $CO_2$ . Концентрація вільної вуглекислоти кислоти в поверхневих водах може досягати 10–30 мг/л.

**Напівзв'язаною** формою вуглекислоти у воді є **гідрокарбонат-іони  $HCO_3^-$** , які утворюються в процесі дисоціації вуглекислоти за 1-й ступенем:



а також у результаті розчинення карбонатних порід під дією карбонатної кислоти:



Гідрокарбонат-іони – найпоширеніша форма вуглекислоти в природних водах (до 300 мг/л). Вони зумовлюють лужність і карбонатну твердість води.

При дисоціації вуглекислоти за 2-м ступенем утворюються карбонат-іони:



Вони містяться тільки в лужних водах (при  $\text{pH} > 9$ ) у присутності іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ . Вміст  $\text{CO}_3^{2-}$  у природних водах невеликий внаслідок малої розчинності карбонату кальцію.

Одночасно всі три форми вуглекислоти у воді існувати не можуть. Кожна з форм існує в певному інтервалі  $\text{pH}$ . З іншого боку, саме наявність тієї чи іншої форми вуглекислоти зумовлює те чи інше  $\text{pH}$  води. На рисунку 3.1 наведена залежність відсоткового вмісту форм вуглекислоти від  $\text{pH}$  води.

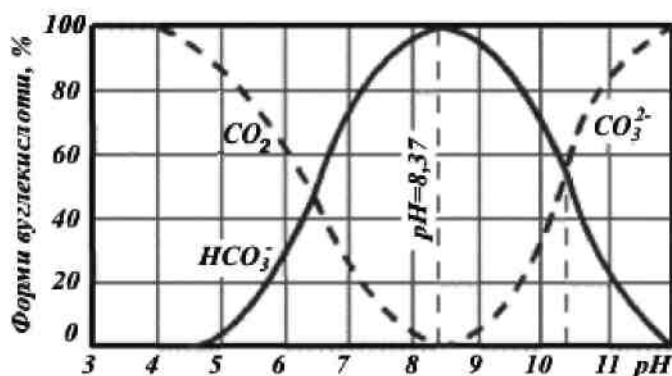


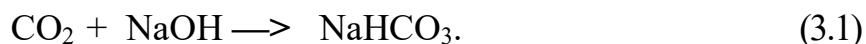
Рисунок 3.1 – Залежність відсоткового вмісту форм вуглекислоти від  $\text{pH}$  води

З рисисунку 3.1 витікає, що: якщо  $\text{pH} \leq 4,4$  у воді присутня тільки вільна вуглекислота в інтервалі  $\text{pH}$  від 4,4 до 8,37 у рівновазі знаходяться дві форми вуглекислоти - $\text{CO}_2$  та іони  $\text{HCO}_3^-$ , причому концентрація останніх зростає з підвищенням  $\text{pH}$  і досягає максимального значення при  $\text{pH}$  8,37 в інтервалі  $\text{pH}$  від 8,37 до 12 у рівновазі знаходяться іони  $\text{HCO}_3^-$  і  $\text{CO}_3^{2-}$ ; при  $\text{pH} > 12$  – тільки іони  $\text{CO}_3^{2-}$ .

#### Визначення вмісту вільної вуглекислоти $\text{CO}_2$ ( $4,4 < \text{pH} < 9$ )

Вільна вугільна кислота за  $\text{pH}$  більше 4,4 зумовлює загальну кислотність природних питних вод (рис. 3.1). Тому визначення вмісту вільної  $\text{CO}_2$  проводять титруванням проби води 0,1 М розчином лугу  $\text{NaOH}$  у присутності

фенолфталеїну (рТ = 9) від безбарвного до слабо рожевого кольору. При цьому  $CO_2$  переходить у гідрокарбонат-іон:



**Методика визначення.** Піпеткою відміряти 100 мл досліджуваної води, додати 3–4 краплини фенолфталеїну і титрувати 0,1 М розчином  $NaOH$  (розчин лугу додавати краплинами). При цьому кожен раз закривати колбу гумовим корком і перемішувати вміст колби плавним похитуванням до появи слабого рожевого забарвлення розчину, яке не повинно зникати протягом 2–3 хв.

Розрахунок концентрації вільної вуглекислоти (ммоль/л) виконують за формулою

$$X(CO_2) = K_{заг} = \frac{C(NaOH) \cdot V(NaOH) \cdot 1000}{V(H_2O)}.$$

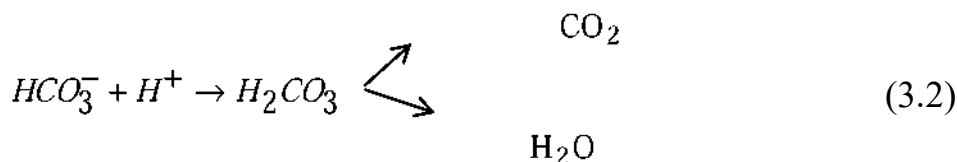
Вміст вільної вуглекислоти (мг/л) розраховують як  $X(CO_2) = Y(CO_2) / M(CO_2)$ , де  $M(CO_2)$  – молярна маса  $CO_2$ , що дорівнює 44 г/моль (фактор еквівалентності  $CO_2$ , згідно з рівнянням (3.1), дорівнює 1).

Якщо рН води менше за 4,4, то концентрацію вільної вуглекислоти слід розраховувати як

$$X(CO_2) = K_{заг} - K_{св} - K_{зв}, \text{ ммоль/л.}$$

Визначення вмісту гідрокарбонат-іонів  $HCO_3^-$  (напівзв'язаної вуглекислоти) – інтервал рН  $4 < \text{pH} < 9$

В інтервалі рН від 4 до 9 гідрокарбонат-іони ( $HCO_3^-$ ), унаслідок гідролізу, зумовлюють загальну лужність води (див. рис 3.1). Тому їх вміст визначають титруванням проби води 0,1 М розчином  $HCl$  у присутності метилового жовтогогарячого. При цьому має місце перебіг реакції:



У кінці титрування реакція середовища, як можна бачити з рівняння, повинна бути слабко кислою, тому за індикатор беруть метиловий жовтогарячий.

**Методика визначення.** В конічну колбу піпеткою відміряти 100 мл досліджуваної води, додати 3–4 краплини метилового жовтогарячого і титрувати 0,1 М розчином  $HCl$  від жовтого до жовтогарячого забарвлення індикатора ( $pH = 4$ ).

$$X(HCO_3^-) = L_{заг} = \frac{C(HCl) \cdot V(HCl) \cdot 1000}{V(H_2O)}, \quad (3.3)$$

Розрахунок концентрації іонів  $HCO_3^-$  (ммоль/л) проводять за формулою.

Вміст іонів  $HCO$  - (мг/л) розраховують як

$$Y(HCO_3^-) = X(HCO_3^-) \times M(HCO_3^-), \quad (3.4)$$

де  $M(HCO_3^-)$  – молярна маса  $HCO^-$  – іонів, що дорівнює 61 г/моль (фактор еквівалентності іонів  $HCO_3^-$ , згідно з рівнянням (3.2), дорівнює 1).

Визначення карбонат-іонів  $CO_3^{2-}$  і гідрокарбонат-іонів  $HCO_3^-$  у воді за спільної їх присутності ( $pH > 8,4$ )

Визначення вмісту іонів  $CO_3^{2-}$

При  $pH$  більше за 8,4 карбонат – іони внаслідок гідролізу зумовлюють вільну лужність води. Тому їх вміст визначають титруванням проби води 0,1 М розчином  $HCl$  у присутності фенолфталеїну від рожевого до слабко рожевого забарвлення, яке зникає від однієї краплини розчину  $HCl$ . При цьому має місце перебіг реакції:



**Методика визначення.** В конічну колбу місткістю 250 мл відміряти піпеткою 100 мл досліджуваної води, додати 3–4 краплини фенолфталеїну і титрувати 0,1 М розчином  $HCl$  до зникнення рожевого забарвлення ( $V_1$ ).

Розрахунок концентрації іонів  $CO_3^{2-}$  (ммоль/л) виконують за формулою

$$X(CO_3^{2-}) = L_{\epsilon} = \frac{C(HCl) \cdot V_1 \cdot 1000}{V(H_2O)},$$

де  $V_1$  – об'єм 0,1 М розчину  $HCl$ , що пішов на титрування у присутності фенолфталеїну, мл;

Вміст іонів  $CO_3^{2-}$  (мг/л) розраховують як

$$Y(CO_3^{2-}) = X(CO_3^{2-}) \times M(CO_3^{2-}),$$

де – молярна маса іонів  $CO_3^{2-}$ , що дорівнює 60 г/моль (фактор еквівалентності іонів  $CO_3^{2-}$ , згідно з рівнянням (3.5), дорівнює 1).

Розчин не виливають, а діють так, як описано нижче.

#### Визначення вмісту іонів $HCO_3^-$

Методика визначення вмісту іонів  $HCO_3^-$ . До відтитрованої з фенолфталеїном проби води (див. дослід 3.3.3, а) додати 3–4 краплини метилового жовтогарячого і титрувати 0,1 М розчином  $HCl$  до появи жовтогарячого забарвлення ( $V_2$ ). При цьому гідрокарбонат-іони (і наявні раніше, і ті, що утворилися при титруванні  $CO_3^{2-}$  іонів) перетворюються у вільну вуглекислоту (див. рівняння (3.2)).

Розрахунок концентрації іонів  $HCO_3^-$  (ммоль/л) виконують за формулою:

$$X(HCO_3^-) = \frac{(V_2 - V_1) \cdot C(HCl) \cdot 1000}{V(H_2O)},$$

де  $V_2$  – об'єм  $HCl$ , що пішов на титрування з метиловим жовтогарячим, мл;

$V_1$  – об'єм  $HCl$ , що пішов на титрування проби води з фенолфталеїном, мл.

Вміст іонів  $HCO_3^-$  (мг/л) розраховують за формулою (3.4).

#### Розрахунок агресивної вуглекислоти

Визначення агресивної вуглекислоти виконують, користуючись даними таблиці 3.1. Введемо позначення: нехай  $S$  – це сума вільної і напівзв'язаної вуглекислоти

( $C_{CO_2} + C_{HCO_3^-}$ ), мг/л;  $q$  – сума напівзв'язаної і агресивної вуглекислоти, мг/л.

Складемо знайдені кількості вільної і напівзв'язаної вуглекислоти (останню знаходять множенням ммоль/л  $HCO_3^-$  на 22). Отриману суму знаходять у графі « $S$ », а в графі « $q$ » – суму напівзв'язаної і агресивної вуглекислоти. Кількість агресивної вуглекислоти знаходять, відніманням вмісту напівзв'язаної кислоти від числа в графі « $q$ ».

Приклад. Вміст іону  $\text{HCO}_3^- = 4,55$  ммоль/л і вільної вуглекислоти  $\text{CO}_2 = 60$  мг/л, тоді вміст напівзв'язаної вуглекислоти буде  $4,55 \times 22 = 100$  мг/л, сума вільної і напівзв'язаної вуглекислоти буде  $100 + 60 = 160$  мг/л.

Знаходимо число 160 в графі «S» і відповідне йому число в графі «q» – 118,1. Цифра 118,1 є сумою напівзв'язаної і агресивної вуглекислоти.

Віднімаючи вміст напівзв'язаної вуглекислоти від суми напівзв'язаної та агресивної вуглекислоти, знаходимо кількість агресивної вуглекислоти:

$$\text{CO}_2 = 118,1 - 100 = 18,1 \text{ (мг/л)}.$$

Таблиця 3.1 – Визначення кількості агресивної вуглекислоти

S	q	S	Q	S	Q	S	Q	S	q
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1	45	43,0	89	77,3	133	104,3	177	126,2
2	2	46	43,9	90	78,0	134,8	104,8	178	126,6
3	3	47	44,7	91	78,7	135	105,4	179	127,0
4	4	48	45,6	92	79,3	136	105,9	180	127,5
5	5	49	46,5	93	80,0	137	106,5	181	127,9
6	6	50	47,3	94	80,8	138	106,9	182	128,4
7	7	51	47,8	95	81,4	139	107,5	183	128,6
8	8	52	48,4	96	82,1	140	108,1	184	129,2
9	9	53	49,0	97	82,7	141	108,6	185	129,7
10	10	54	50,7	98	83,3	142	109,1	186	130,2
11	11	55	51,5	99	84,0	143	109,6	187	130,6
12	12	56	52,4	100	84,6	144	110,2	188	131,0
13	13	57	53,2	101	85,3	145	110,7	189	131,4
14	13,9	58	54,0	102	85,9	146	111,2	190	131,9
15	14,9	59	54,8	103	86,5	147	111,7	191	132,3
16	15,9	60	55,7	104	87,2	148	112,2	192	132,7
17	16,9	61	56,5	105	87,7	149	112,5	193	133,2
18	17,8	62	57,2	106	88,4	150	113,2	194	133,7
19	18,8	63	58,1	107	89,1	151	113,7	195	134,0
20	19,7	64	58,8	108	89,7	152	114,3	196	134,4
21	20,8	65	59,6	109	90,4	153	114,7	197	134,8
22	21,7	66	60,4	110	90,9	154	115,3	198	135,2
23	22,7	67	61,2	111	91,6	155	115,8	199	135,7
24	23,7	68	62,0	112	92,2	156	116,3	200	136,0
25	24,6	69	62,8	113	92,8	157	116,6	210	141,6
26	25,6	70	63,5	114	93,4	158	117,3	220	145,6
27	26,5	71	64,3	115	94,0	159	117,6	230	149,8
28	27,5	72	65,0	116	94,6	160	118,1	240	153,8
29	28,4	73	65,8	117	95,1	161	118,6	250	161,2



Продовження таблиці 3.1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
30	30,3	75	67,3	119	96,3	163	119,6	260	164,9
31	31,2	76	68,0	120	97,0	164	120,1	270	168,5
32	32,2	77	68,8	121	97,6	165	120,6	280	171,9
33	33,1	78	69,5	122	98,1	166	121,0	290	175,3
34	34,0	79	70,3	123	98,6	167	121,5	300	178,8
35	34,9	80	71,0	124	99,2	168	122,0	310	182,1
36	35,9	81	72,7	125	99,8	169	122,5	330	185,0
37	36,8	82	72,4	126	100,4	170	123,0	340	188,3
38	37,7	83	73,1	127	100,9	171	123,4	350	191,3
39	38,6	84	73,8	128	101,5	172	123,9	360	194,2
40	39,5	85	74,5	129	102,1	173	124,3	370	197,3
41	40,3	86	75,2	130	102,6	174	124,7	380	199,9
42	41,2	87	76,9	131	103,2	175	125,2	390	202,8
43	42,1	88	76,5	132	103,7	176	125,6	400	205,7

#### Визначення карбонатної твердості води

**Карбонатна твердість** природної води зумовлена наявністю у воді гідрокарбонатів кальцію і магнію, які зумовлюють також лужність води.

Методом нейтралізації (прямим титруванням) неможливо визначити вміст іонів кальцію і магнію, які зумовлюють твердість води, але цілком можливо визначити вміст гідрокарбонат-іонів  $HCO_3^-$  які еквівалентно зв'язані з іонами кальцію і магнію, тобто

$$n(1/2 (Ca^{2+} + Mg^{2+}) = n(HCO_3^-).$$

Таким чином, не прямим, а замісним титруванням іонів  $HCO_3^-$  можна визначити карбонатну твердість води. Карбонатна твердість води (ммоль/л), залежно від величини рН води, може бути розрахована як:

$$\text{при } pH > 9 \quad T_k = X(HCO_3^-) = L_{заг} - L_6;$$

$$\text{при } pH < 9 \quad T_k = X(HCO_3^-) = L_{заг}, \text{ оскільки } L_6 = 0.$$

З цих рівнянь випливає, що визначення карбонатної твердості проводять аналогічно визначенню концентрації іонів  $HCO_3^-$  (ммоль/л) – дивись. дослідження 3.3.2 або 3.3.3, б) або розраховують як різницю між загальною і вільною лужністю.

## Визначення усувної та неусувної твердості води

Карбонатна твердість називається тимчасовою тому, що вона майже повністю може бути усунена кип'ятінням:



Тимчасову твердість поділяють на усувну і неусувну.

Визначення неусувної карбонатної твердості ( $T_H$ ) проводять, як описано в досліді 3.3.2, після кип'ятіння досліджуваної води протягом 1 год. Обчислення  $T_H$  ведуть за формулою (3.3).

Усувну карбонатну твердість води ( $T_U$ ) розраховують як

$$T_U = T_K - T_H, \quad \text{ммоль-екв/л.}$$

## Лабораторна робота 4 Визначення загальної твердості води, вмісту іонів кальцію і магнію

### Самостійна підготовка

Проробити такі питання:

1. Присутністю яких солей зумовлена загальна, тимчасова й постійна твердість води?
2. Які методи існують для визначення загальної твердості води? Як визначають постійну твердість?
3. Які індикатори використовують у комплексометричному методі визначення іонів кальцію і магнію у воді? На чому засновано їх використання?
4. В якому середовищі проводиться комплексометричне визначення загальної твердості води, чим це пояснюється? Поясніть дію аміачної буферної суміші.
5. Які іони заважають визначенню загальної твердості води комплексометричним методом, як ліквідувати їх вплив?

## Робота в лабораторії

### Посуд і реактиви:

1. Колби конічні для титрування місткістю 250 мл.
2. Піпетки місткістю 100 мл, 50 мл, 25 мл.
3. Бюретки для титрування місткістю 25 мл.
4. Циліндри місткістю 2, 5мл.
5. Амонійна буферна суміш ( $\text{pH} = 9,2$ ) - 20 г хлориду амонію марки х.ч. розвести в 100 мл дистильованої води і перемішати з 100 мл 20 % - вого розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$ , довести дистильованою водою до 1 л.
6. Робочий 0,05 н розчин трилону Б.
7. 10 %-вий розчин  $\text{NaOH}$ .
8. Індикатор хромоген чорний (змішують і розтирають у ступці 0,25 г кристалічного хромогену чорного з 50 г сухого  $\text{NaCl}$ ).
9. Індикатор мурексид (змішують і розтирають у ступці 0,5 г мурексиду і 100 г  $\text{NaCl}$ ).

### Визначення загальної твердості води

Відповідно до **ГОСТ 4151-72** загальна твердість питних, підземних, поверхневих вод визначається комплексонометричним методом. Цей метод ґрунтується на утворенні безбарвних комплексних сполук іонів кальцію та магнію з трилоном Б у лужному середовищі ( $\text{pH} \sim 10$ ) в присутності індикатора хромогену чорного. Визначення проводять титруванням проби води 0,05 н розчином трилону Б ( $f_{\text{екв}} = 1/2$ ) в присутності хромогену чорного від червоно-вишневого до синього забарвлення. Визначенню загальної твердості води заважають мідь, цинк, манган і високий вміст карбонатів і гідрокарбонатів. Похибка при титруванні 100 мл води складає 0,05 моль/м<sup>3</sup> (0,05 ммоль/дм<sup>3</sup>).

### Методика визначення загальної твердості води

1. У конічну колбу місткістю 200–250 мл піпеткою відміряють такий об'єм води, щоб на його титрування йшло не більше 10 мл 0,05 н розчину

трилону Б ( $f_{екв} = 1/2$ ), і доводять дистильованою водою до 100 мл. Рекомендований об'єм досліджуваної води і концентрація трилону Б, залежно від очікуваної твердості, наведені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Рекомендований об'єм досліджуваної води і концентрації трилону Б залежно від припущеної твердості

Очікувана твердість води, ммоль/л	Об'єм проби води для аналізу, мл	Концентрація розчину трилону Б ( $f_{екв} = 1/2$ ), моль/л
0,005–5,0	50 25 10	0,05 0,05 0,05
5,0–10,0		
10,0–20,0		

2. Для створення і утримання  $pH \sim 10$  до проби води циліндром додають 5 мл амонійного буферного розчину ( $NH_4OH + NH_4Cl$ ).  $pH$  отриманого розчину обов'язково контролюють за допомогою універсального індикаторного паперу.

3. Додають 10–15 мг сухої суміші кристалів індикатора хромогену чорного з хлоридом натрію. Розчин забарвлюється в червоно – вишневий колір, унаслідок утворення маломісних комплексних сполук іонів кальцію і магнію з хромогеном чорним.

4. Пробу води титрують 0,05 н робочим розчином трилону Б ( $f_{екв} = 1/2$ ) при енергійному збовтуванні до переходу вишнево-червоного забарвлення в синє. «Свідком» може бути перетитрована проба, оскільки при додаванні надлишкової кількості трилону Б забарвлення більше не змінюється.

Загальну твердість води  $T_{заг}$  (ммоль/л) розраховують за формулою

$$T_{заг} = \frac{C(1/2 Na_2H_2Y \cdot 2H_2O) \cdot V(1/2 Na_2H_2Y \cdot 2H_2O) \cdot 1000}{V(H_2O)},$$

де  $C(1/2 Na_2H_2Y \cdot 2H_2O)$  – молярна концентрація еквівалента трилону Б в робочому розчині, моль/л;

$V(1/2 Na_2H_2Y \cdot 2H_2O)$  – об'єм робочого розчину трилону Б, який витрачено на титрування, мл;

$V(H_2O)$  – об'єм проби води, взятої для титрування, мл.

При визначенні загальної твердості природних вод іноді виникають деякі проблеми:

- нечітка зміна забарвлення в точці еквівалентності. Це вказує на присутність міді та цинку. Для усунення впливу цих речовин до проби води додають 1–2 мл розчину сульфиду натрію ( $3,7 \text{ г } Na_2S \times 5H_2O$  розчиняють у 100 мл дистильованої води) і знову проводять дослідження.

- після додавання до проби води буферного розчину та індикатора проба води поступово знебарвлюється або стає мишастого кольору. Це свідчить про наявність у воді мангану. Для усунення його впливу на результати визначення загальної твердості води перед внесенням усіх реактивів до проби води необхідно додати п'ять крапель 1 %-ного розчину солянокислого гідроксиламіну  $NH_2OH \times HCl$  (1 г  $NH_2OH \times HCl$  розчиняють у дистильованій воді та доводять об'єм до 100 мл). Після цього додають усі реактиви і проводять визначення;

- титрування набуває затяжного характеру з нестійким і нечітким забарвленням. Це свідчить про високу лужність води. Її вплив усувають додаванням до проби води (до внесення всіх реактивів) 0,1 М розчину  $HCl$  у кількості, необхідній для повної нейтралізації лужності води, з подальшим кип'ятінням води протягом 5 хвилин. Після цього додають усі реагенти і виконують визначення.

**Згідно з ДСанПіН 2.2.4 171 10 загальна твердість води відноситься до показників фізіологічної повноцінності води й має бути в межах 1,5–7 ммоль-екв/л.**

#### Визначення вмісту іонів кальцію у воді

Метод визначення вмісту іонів кальцію ґрунтується на утворенні комплексонату кальцію при взаємодії іонів кальцію з трилоном Б у присутності мурексиду як індикатора. Визначення проводять у сильно лужному середовищі ( $pH \sim 12-13$ ). Це потрібно з двох причин. По-перше, для того, щоб іони  $Mg^{2+}$  випали в осад  $Mg(OH)_2$ , а по-друге, саме за такого рН можна використовувати індикатор мурексид, який з іонами кальцію утворює комплексні сполуки, забарвлені в рожевий колір, тоді як його індивідуальне забарвлення – бузкове.

## Методика визначення вмісту іонів кальцію

1. У конічну колбу місткістю 250 мл, виходячи з очікуваної кальцієвої твердості води, відміряють певний об'єм досліджуваної води (див. табл. 4.2), розбавляють його (при необхідності) до 100 мл дистильованою водою.

Таблиця 4.2 – Рекомендований об'єм досліджуваної води і концентрація трилону Б залежно від концентрації іонів кальцію у воді

Концентрація іонів кальцію, ммоль/л	Об'єм проби води, мл	Концентрація трилону Б ( $f_{екв} = 1/2$ ), моль/л
0,5–2,5	100 50 25	0,05 0,05 0,05
2,5–5,0		

2. До проби води циліндром додають 2 мл 10 %-вого розчину  $NaOH$  (для створення рН 12–13). *рН отриманого розчину обов'язково контролюють індикаторним папером!*

3. Додають 10–15 мг суміші мурексиду з  $NaCl$  (на кінці шпателя). Після розчинення індикатора розчин забарвлюється в рожевий колір, внаслідок утворення комплексних сполук іонів кальцію з мурексидом.

4. Пробу води титрують 0,05 н. розчином трилону Б ( $f_{екв} = 1/2$ ) при енергійному збовтуванні до появи бузкового забарвлення. Титрування проводять у присутності «свідка» – перетитрованої проби.

Твердість кальцієву  $T(1/2Ca^{2+})$  розраховують за формулою

$$T(1/2Ca^{2+}) = \frac{C(1/2Na_2H_2Y \cdot 2H_2O) \cdot V(1/2Na_2H_2Y \cdot 2H_2O) \cdot 1000}{V(H_2O)}, \text{ ммоль/л.}$$

Вміст іонів кальцію (мг/л) розраховують як

$$Y(Ca) = T(1_nCa) \times M(1/2Ca) = T(1/2Ca) \cdot 20,04,$$

де  $M(1/2Ca^{2+})$  – молярна маса еквіваленту кальцію ( $f_{екв} = 1/2$ ), що дорівнює 20,04, г/моль.

**Згідно з ДСанПіН 2.2.4 171 10 вміст іонів кальцію (для фізіологічної повноцінності питної води) повинен бути в межах 25–75 мг/л.**

Визначенню кальцію заважають іони заліза, марганцю, міді, цинку, свинцю, які також здатні утворювати забарвлені комплексні сполуки з мурексидом. Але для природних незабруднених вод цей вплив незначний і ним можна знехтувати. Чутливість методу 0,4–0,6 мг/л, похибка визначення – 1 %.

#### Визначення магнієвої твердості води

Знаючи загальну і кальцієву твердості води, магнієву твердість можна розраховувати як їх різницю

$$T(2 \text{ Mg}^{+}) = T_{\text{заг}} - T(2 \text{ Ca}^{+}), \text{ ммоль/л}$$

або в мг/л

$$Y(\text{Mg}) = T(2 \text{ Mg}) \times M(12 \text{ Mg}),$$

де  $M(12 \text{ Mg}^{2+})$  – молярна маса еквівалента іонів магнію ( $f_{\text{екв}} = 1/2$ ), яка дорівнює 12,15 г/моль.

Слід зазначити, що вищевведені розрахунки припустимі лише для природних незабруднених вод. Для стічних вод необхідно проводити пряме визначення магнію.

**Згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10 вміст іонів магнію (для фізіологічної повноцінності питної води) повинен бути в межах 10–50 мг/л.**

### Лабораторна робота 5 Визначення вмісту сульфат-іонів у воді

#### Самостійна підготовка

Проробити такі питання:

1. У вигляді яких сполук може існувати сульфат-іон у воді?
2. Чому вода, яка містить багато сульфатів, не придатна для питних цілей?
3. У чому сутність визначення сульфатів у воді?

Сульфат-іони потрапляють у воду при розчиненні осадових порід, до складу яких входить гіпс  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , а також у результаті окислення сірководню або сірки, які містяться в промислових стічних водах.

Присутність у воді сульфатів у великій кількості небажана тому що, наприклад,  $Na_2SO_4$  порушує діяльність шлунково-кишкового тракту, а солі  $CaSO_4$  і  $MgSO_4$  зумовлюють твердість води і погіршують її органолептичні властивості – вода набуває гіркого присмаку. Вода, що містить велику кількість сульфатів і хлоридів, має підвищену корозійну активність.

**Вміст сульфат-іонів у питній воді згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10 не повинен перевищувати 250 мг/л.**

*Проби води при визначенні сульфатів не консервують.*

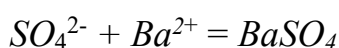
### Робота в лабораторії

Посуд, матеріали, реактиви:

1. Бюретка місткістю 25 мл.
2. Піпетки місткістю 50, 1 мл.
3. Конічна колба місткістю 250 мл.
4. Циліндри місткістю 2, 5 мл.
5. Стандартний 0,05 н. розчин трилону Б.
6. Амонійний буферний розчин (pH=9,2).
7. Стандартний розчин  $BaCl_2$  і  $MgCl_2$  (10 г  $BaCl_2 \times 2H_2O$  і 4 г  $MgCl_2 \times 6H_2O$  в 1 л води).
8. 10 %-ний розчин  $BaCl_2$ .
9. 0,1 М розчин  $HCl$ .
10. 0,1 М розчин  $NaOH$ .
11. Індикатор метиловий красний.
12. Індикатор хромоген чорний Т (0,5 г хромогену чорного Т ретельно розтирають із 100 г  $NaCl$  ч.д.а.).

### Якісне визначення сульфат-іонів

Якісне визначення сульфат-іонів базується на реакції осадження сульфат-іонів розчином хлориду барію:





**Методика визначення.** До 10 мл проби води додають 2–3 краплини 0,1 М розчину хлоридної кислоти та 0,5 мл 10 %-ного розчину  $BaCl_2$ . При вмісті сульфатів 5–50 мг/л виникає опалесценція або слабка каламутність, при більшому вмісті сульфатів випадає білий осад.

#### Кількісне визначення сульфат-іонів

Кількісно сульфат-іони визначають комплексометричним методом за допомогою трилону Б. Сутність методу полягає в тому, що до проби води додають надлишок іонів  $Ba^{2+}$  – стандартний розчин  $BaCl_2$  і  $MgCl_2$  (10 г  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  і 4 г  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  в 1 л води). Частина іонів барію зв'язує сульфат-іони в нерозчинний осад  $BaSO_4$ . Іони  $Ba^{2+}$ , що залишилися в розчині, відтитровують стандартним розчином трилону Б, з яким іони барію утворюють комплексні сполуки. Вміст сульфат-іонів розраховують за різницею витрат трилону Б, який іде на зв'язування іонів барію до і після осаджування сульфат-іонів. Оскільки досліджувана вода завжди містить іони  $Ca^{2+}$  і  $Mg^{2+}$ , які також утворюють комплексні сполуки з трилоном Б, то на присутність цих іонів потрібно ввести відповідні поправки.

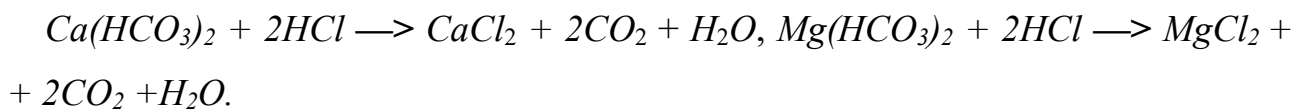
#### Методика кількісного визначення сульфат-іонів [2–]

**Дослід 1.** У конічну колбу місткістю 200–250 мл піпеткою набирають 50 мл проби води, циліндром додають 5 мл амонійного буферного розчину (для створення і підтримки  $pH \sim 10$ ), додають шпателем 10–15 мг сухої суміші кристалів індикатора хромогену чорного з  $NaCl$ . Отриманий розчин титрують 0,05 н. розчином трилону Б ( $f_{екв} = 1/2$ ) від вишнево-червоного до синього забарвлення і занотовують до журналу об'єм трилону Б ( $V_1$ ), витрачений на титрування проби води. Таким чином, визначають загальний вміст іонів  $Ca^{2+}$  і  $Mg^{2+}$  у воді (загальна твердість води).

**Дослід 2 (холостий дослід).** У конічну колбу на 200–250 мл піпеткою набирають 50 мл дистильованої води і піпеткою додають 1 мл стандартного

розчину  $BaCl_2$ , що містить іони магнію. *Іони магнію потрібні для більш точного встановлення точки еквівалентності.* Далі циліндром додають 5 мл амонійного буферного розчину і 10–15 мг індикатора хромогену чорного з  $NaCl$ . Отриманий розчин титрують 0,05 н. розчином трилону Б ( $f_{екв} = 1/2$ ) від вишнево-червоного до синього забарвлення і занотовують до журналу об'єм трилону Б ( $V_2$ ), витрачений на титрування холостої проби води.

**Дослід 3.** У конічну колбу на 200–250 мл піпеткою набирають 50 мл досліджуваної води, додають 2–3 краплі розчину індикатора метилового червоного ( $pT = 5,5$ ) і підкисляють пробу води 0,1 М розчином хлоридної кислоти до появи червоного забарвлення. Колбу встановлюють на газовий пальник и кип'ятять 3–5 хв від початку закипання. При цьому спостерігають, щоб протягом усього процесу кип'ятіння колір розчину залишався червоним. Якщо він стане блідим або жовтим, потрібно додати ще декілька краплин 0,1 М розчину  $HCl$ . *Присутність  $HCl$  потрібна для того, щоб гідрокарбонати кальцію і магнію перевести в добре розчинні хлориди кальцію і магнію (для збереження іонів кальцію і магнію), а кип'ятіння – для інтенсивного видалення  $CO_2$ , який утворюється в результаті реакцій:*



Після кип'ятіння до розчину додають 1 мл стандартного розчину  $BaCl_2$ , що містить іони магнію, і кип'ятять ще 10–15 сек для більш повного осадження іонів  $SO_4^{2-}$  іонами  $Ba^{2+}$ .

Далі пробу води охолоджують 10–15 хв і нейтралізують 0,1 М розчином  $NaOH$  до появи жовтого забарвлення. Потім до проби води циліндром додають 5 мл амонійного буферного розчину і 10–15 мг індикатора хромогену чорного з  $NaCl$ .

Отриманий розчин титрують 0,05 н. розчином трилону Б ( $f_{екв} = 1/2$ ) від вишнево-червоного до синього забарвлення і занотовують до журналу об'єм трилону Б ( $V_3$ ), витрачений на титрування проби води.

Вміст сульфат-іонів  $X$  (в ммоль/л) розраховують за формулою

$$X = \frac{(V_1 + V_2 - V_3) \cdot C \cdot 1000}{V_4}, \text{ ммоль/л,}$$

де  $C$  – молярна концентрація еквівалента трилону Б ( $f_{\text{екв}} = 1/2$ ), моль/л;

$V_1$  – об'єм трилону Б, який пішов на титрування іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  (дослід 1), мл;

$V_2$  – об'єм трилону Б, який пішов на титрування іонів  $\text{Ba}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  (дослід 2), мл;

$V_3$  – об'єм трилону Б, який пішов на титрування іонів  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  і надлишкового  $\text{Ba}^{2+}$ , що не зв'язався з сульфат-іонами (дослід 3), мл;

$V_4$  – об'єм проби води, мл.

Вміст сульфат-іонів  $Y$  (в мг/л) розраховують за формулою

$$Y(\text{SO}_4^{2-}) = X(2 \text{ SO}_4^{2-}) \times M(1/2 \text{ SO}_4^{2-}),$$

де  $M(1/2 \text{ SO}_4^{2-})$  – молярна маса еквівалента іонів  $\text{SO}_4^{2-}$ , що дорівнює 48 г/моль;

## Лабораторна робота 6 Визначення вмісту хлорид-іонів у воді методом Мора

### Самостійна підготовка

Проробити такі питання:

1. Які умови випадіння осадів?
2. Чим зумовлене використання  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  в якості індикатору в методі Мора?
3. Який порядок випадіння осадів при титруванні хлорид-іонів розчином нітрату срібла в присутності хромату калію.

### Загальні положення

Хлорид-іони, внаслідок своєї високої розчинності, завжди присутні в природних водах. Вони зумовлюють солоність морських і океанічних вод, а за своїм вмістом у прісних водоймах хлориди посідають третє місце після гідрокарбонат- і сульфат-іонів.

Кількісно визначення хлорид-іонів здійснюють методом Мора, згідно з ГОСТ 4245-72.

## Робота в лабораторії

Посуд, матеріали, реактиви:

1. Піпетки місткістю 100, 50, 10, 1 мл.
2. Бюретки місткістю 25 мл.
3. Колби конічні місткістю 250 мл – 2 шт.
4. Крапельниця з фенолфталеїном.
5. Колориметрична пробірка.
6. 0,05М розчин  $\text{AgNO}_3$ .
7. Суспензія гідроксиду амонію.
8. 5 %-вий розчин  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .
9. 10 %-ний розчин  $\text{AgNO}_3$ .
10. 0,1М розчин  $\text{NaOH}$  і 0,1 н. розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### Якісне визначення хлорид-іонів

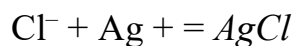
У колориметричну пробірку наливають 5 мл води і додають три краплини 10 %-вого розчину нітрату срібла. Приблизний вміст хлорид-іонів визначають за характером осаду або каламутності у відповідності до вимог (табл. 6.1).

Таблиця 6.1 – Приблизне кількісне визначення хлорид-іонів

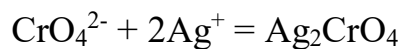
Характеристика осаду або каламутності	$\text{Cl}^-$ Вміст, мг/л
1. Опалесценція або слабка каламутність	1–10
2. Велика каламутність	10–50
3. Утворюються пластівці, осаджуються не одразу	50–100
4. Білий об'ємний осад	більш 100

### Кількісне визначення хлорид-іонів

Кількісне визначення хлорид-іонів здійснюють аргентометричним методом Мора, який ґрунтується на утворенні в нейтральному або слабо лужному середовищі ( $\text{pH}=6-10$ ) малорозчинного осаду хлориду срібла ( $\text{ДР} = 1,78 \cdot 10^{10}$ )



Для встановлення кінця титрування використовують індикатор – хромат калію  $K_2CrO_4$ , який з надлишком іонів срібла утворює цеглисто-червоний осад хромату срібла ( $ДР = 1,1 \cdot 10^{12}$ )



Можливість титриметричного визначення хлоридів у присутності хромат-іонів пояснюється тим, що осад хлориду срібла менш розчинний, ніж осад хромату срібла.

Очевидно, що бурий осад хромату срібла почне утворюватися тільки після того, коли повністю випаде осад хлориду срібла.

Метод Мора застосовують для визначення хлоридів у воді з концентрацією понад 2 мг/л. Без додаткового розбавлення можна титрувати проби води з концентрацією хлоридів до 100 мг/л. Визначенню хлоридів заважають сульфіти, сульфіді та тіосульфати, які можна розкласти пероксидом водню в лужному середовищі. Фосфат – іони заважають при концентрації понад 25 мг/л, іони заліза – при концентрації більше 10 мг/л.

#### Методика визначення

Якщо вода каламутна, її фільтрують крізь беззольний фільтр, промитий гарячою водою. Якщо вода має кольоровість вище  $30^0$ , пробу знебарвлюють додаванням гідроксиду амонію. Для цього до 200 мл проби додають 6 мл суспензії гідроксиду амонію і збовтують суміш до знебарвлення рідини. Потім пробу фільтрують крізь беззольний фільтр. Перші порції фільтру відкидають.

Залежно від результатів якісного визначення відбирають у конічну колбу 100 мл досліджуваної води (або менший її об'єм – 10–15 мл) і доводять до 100 мл дистильованою водою. Без розведення визначають хлориди в концентрації до 400 мг/л.  $pH$  проби води повинно бути в межах 6,5–10.

*Якщо  $pH$  води невідоме, то до проби води необхідно додати 2 краплини фенолфталеїну ( $pT = 9$ ). При появі рожевого забарвлення прилити по краплях 0,1 М розчин  $H_2SO_4$  до знебарвлення.*

В разі відсутності забарвлення необхідно нейтралізувати пробу води 0,1 М розчином NaOH до появи рожевого забарвлення, що зникає при збовтуванні.

Відміряний об'єм води вносять до двох конічних колб і додають по 1 мл розчину індикатора  $K_2CrO_4$ . Одну пробу титрують робочим розчином нітрату срібла до зміни жовто-цитринного забарвлення на цеглисто-червоне, а другу використовують як контрольну пробу. При значному вмісті хлоридів утворюється осад  $AgCl$ , що заважає визначенню. В цьому випадку до відтитрованої першої проби додають 2–3 краплини титрованого розчину  $NaCl$  до зникнення цеглисто-червоного відтінку, потім титрують іншу пробу, користуючись першою як контрольною.

Вміст хлорид-іону  $X$  (ммоль/л) обчислюють за формулою

$$X = \frac{C(AgNO_3) \cdot V(AgNO_3) \cdot 1000}{V(H_2O)},$$

де  $C(AgNO_3)$  – молярна концентрація  $AgCl$  в робочому розчині, моль/л;  $V(AgNO_3)$  – об'єм розчину  $AgCl$ , витрачений на титрування, мл;

$M(Cl)$  – молярна маса хлорид-іона, що дорівнює 35,45 г/моль;  $V(H_2O)$  – об'єм проби води, взятий для титрування, мл. Вміст хлорид-іону  $Y$  (мг/л) обчислюють за формулою

$$Y(Cl) = X(Cl) \times M(Cl),$$

де  $M(Cl)$  – молярна маса хлорид-іона, що дорівнює 35,45 г/моль.

Згідно з ДСанПіН 2.2.4-170-10 вміст хлорид-іонів у питній воді не повинен перевищувати 250 мг/л. Розбіжність між результатами повторних визначень при вмісті  $Cl^-$  від 20 до 200 мг/л – 2 мг/л, при більш високому вмісті – 2 відн. %.

### **Лабораторна робота 7 Визначення перманганатної окисності води методом Кубеля**

Проробити такі питання:

1. Перманганатометрія. Сутність методу. Робочі розчини методу. Фактори еквівалентності окисників і відновників. Окисно-відновні потенціали.

Вплив  $pH$  на окислювальні властивості  $KMnO_4$ . Умови проведення перманганатометричного титрування. Використання перманганатометрії в аналізі води.

2. Що таке окисність води? Що таке часткова й повна, перманганатна й дихроматна окисність води?
3. В яких одиницях вимірюють окисність води?
4. Яка окисність джерельної, артезіанської і річкової води? Яка окисність питної води?
5. Чому перманганатом калію неможливо визначити повну окисність води?
6. У чому сутність метода Кубеля при визначенні перманганатної окисності води?

#### Загальні положення

Перманганатна окисність води характеризує загальний вміст у природній воді органічних відновників, що легко окислюються. Перманганатна окисність води вимірюється числом міліграмів атомарного кисню або  $KMnO_4$  (в перерахунку на атомарний кисень), що витрачається на окиснення органічних речовин у 1 л води. Одиниця вимірювання окисності – мг О/л.

Визначенню окисності заважають іони  $Fe^{2+}$ ,  $NO_2^-$  і  $S^{2-}$ . Їх визначають окремо, перераховують на кисень, який іде на їхнє окислення (мг О/л), і віднімають від перманганатної окисності.

Доведено, що:

1 мг  $H_2S$  відповідає 0,47 мг спожитого кисню.

1 мг  $NO_2^-$  – 0,35 мг 1 мг  $Fe^{2+}$  – 0,14 мг.

#### Робота в лабораторії

Посуд, реактиви:

1. Колба мірна ємкістю 1 л.
2. Циліндр мірний ємкістю 25 мл.
3. Бюретка ємкістю 25 мл.

4. Піпетка ємкістю 100 мл.
5. Лійка.
6. Конічні колби ємкістю 200–250 мл.
7. Перманганат калію  $KMnO_4$  (к.).
8. Оксалатна кислота  $H_2C_2O_4 \times 2H_2O$  (к.) або фіксанал.
9. Розбавлений розчин  $H_2SO_4$  (1:3). Додають при збовтуванні 1 об'єм концентрованої сульфатної кислоти  $H_2SO_4$  ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) до 3 об'ємів дистильованої води.
10. Концентрований розчин  $KMnO_4$ , підкислений  $H_2SO_4$ .
11. Концентрований розчин  $HCl$ .
12. Скляні кульки або капіляри.

Приготування і стандартизація  $\sim 0,01$  н. розчину  $KMnO_4$  ( $f_{екв} = 1/5$ )

Для виконання роботи необхідно:

- а) приготувати приблизно 0,01 н. робочий розчин  $KMnO_4$  (готується заздалегідь);
- б) приготувати стандартний 0,01 н. розчин оксалатної кислоти;
- в) визначити точну концентрацію розчину  $KMnO_4$  за розчином оксалатної кислоти.

Приготування приблизно 0,01 н. розчину  $KMnO_4$  ( $f_{екв} = 1/5$ )

Кристалічний  $KMnO_4$  завжди містить деяку кількість різних домішок, головною з яких є  $MnO_2$ . Окрім того, концентрація розчину  $KMnO_4$ , унаслідок високої окислювальної властивості перманганату калію, за часом змінюється. Отже приготувати точно 0,01 н. розчин  $KMnO_4$  ( $f_{екв} = 1/5$ ) за точною наважкою неможливо. Тому його готують швидко, за приблизною наважкою, трохи більшою за необхідну. Для приготування 1 л 0,01 н. розчину  $KMnO_4$  ( $f_{екв} = 1/5$ ) необхідна наважка 0,3161 г. Практично ж зважують  $\sim 0,32$ – $0,33$  г і переносять у склянку або колбу. Потім відміряють 1 л води і приблизно половину її нагрівають до кипіння. Невеликими порціями гарячої води обробляють наважку  $KMnO_4$ , час від часу



зливаючи розчин у іншу мірну склянку. Коли вся наважка розчиниться, дають розчину охолонути, переливають у склянку ємкістю 1 л, туди ж додають залишки води. Нерозчинену частину наважки відкидають. Розчин ретельно перемішують і залишають відстоюватися в темному місці 7–10 діб для того, щоб відбулися всі окисно-відновні реакції з домішками, що містяться у воді. Потім розчин фільтрують крізь скляний фільтр і стандартизують за первинним 0,01 н. розчином оксалатної кислоти, який був приготовлений з фіксаналу або за точною наважкою.

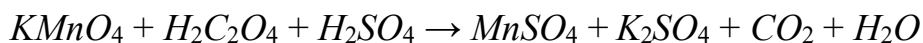
#### Приготування 0,01 н. розчину $H_2C_2O_4 \times 2H_2O$ ( $f_{екв} = 1/2$ )

Якщо 0,01 н. розчин оксалатної кислоти неможливо приготувати з фіксаналу, то його готують за точною наважкою після очищення оксалатної кислоти перекристалізацією. Приготовлений розчин зберігають у темному місці, бо інакше оксалатна кислота поступово розкладається і довго зберігатися не може. Для підвищення терміну зберігання розчину до нього додають 300 мл розбавленої  $H_2SO_4$  (1:5) на 1 л розчину.

#### Стандартизація ~0,01 н. розчину $KMnO_4$

Визначення точної концентрації (стандартизацію) приготовленого приблизно 0,01 н. розчину  $KMnO_4$  ( $f_{екв} = 1/5$ ) за 0,01 н. розчином оксалатної кислоти проводять наступним чином.

Заповнюють бюретку до верхнього меніску робочим розчином  $KMnO_4$ , перед тим двічі ополіскуючи її розчином  $KMnO_4$ . До конічної колби відбирають піпеткою 20–25 мл 0,01 н. розчину оксалатної кислоти, додають до нього 10–15 мл 2 н. розчину  $H_2SO_4$  ( $f_{екв} = 1/2$ ) і нагрівають до 80–90°C, *ні в якому разі не доводячи до кипіння, бо оксалатна кислота розкладається при кип'ятінні*. Отриманий гарячий розчин оксалатної кислоти титрують ~ 0,01 н. розчином  $KMnO_4$  ( $f_{екв} = 1/5$ ), додаючи його повільно краплями доти, доки розчин у колбі не забарвиться в стійкий блідо-рожевий колір, що не зникає протягом 1–2 хвилин. При цьому має місце перебіг такої реакції:



(методом напівреакції розставити коефіцієнти).

Титрування з результатами, що збігаються і відрізняються не більше ніж на 0,1 мл, повторюють тричі; об'єм розчину  $KMnO_4$ , що пішов на титрування, занотовують до журналу, визначають середнє значення цього об'єму і обчислюють молярну концентрацію еквівалента перманганату калію в розчині за формулою

$$C(1/5KMnO_4) = \frac{C(1/2H_2C_2O_4) \cdot V(H_2C_2O_4)}{V(KMnO_4)},$$

де  $C(1/5KMnO_4)$  – молярна концентрація еквівалента  $KMnO_4$  у розчині, моль/л;

$C(1/2H_2C_2O_4)$  – молярна концентрація еквівалента  $H_2C_2O_4$  у розчині, моль/л;

$V(KMnO_4)$  – об'єм розчину  $KMnO_4$ , що пішов на титрування, мл;

$V(H_2C_2O_4)$  – об'єм розчину оксалатної кислоти, взятий для титрування, мл.

#### Визначення перманганатної окисності води (метод Кубеля)

Визначення перманганатної окисності здійснюють методом Кубеля, в основі якого лежить реакція окиснення органічних речовин, присутніх у пробі води, 0,01 н. розчином перманганату калію в сульфатнокислому середовищі при кип'ятінні, згідно з ГОСТ 23268.12-78:



Діапазон визначаємих методом Кубеля значень перманганатної окисності – від 0,5 мг О/л до 10 мг О/л. Якщо окисність більше 10 мг О/л, пробу води перед аналізом слід розбавляти. Максимально припустимий ступінь розведення проб – десятикратний, тобто метод не рекомендують використовувати для аналізу вод, окисність яких більше за 100 мг О/л.

#### Методика визначення перманганатної окисності води

1. Щоб уникнути помилок, пов'язаних з випадковим забрудненням скляних колб домішками, здатними до окиснення, перед визначенням окисності води вколбу наливають 100–150 мл концентрованого розчину перманганату калію, підкисленого сульфатною кислотою, закривають колбу лійкою і кип'ятять

протягом 3–5 хвилин. Якщо на стінках колби з'являться коричневі плями  $MnO_2$ , то вміст колби зливають, а колбу спочатку обробляють концентрованою хлоридною кислотою, а потім дистильованою водою і знов кип'ятять з тим же концентрованим розчином перманганату калію. Цю операцію повторюють 2–3 рази, після чого ополіскують колбу дистильованою водою.

2. У заздалегідь підготовлену конічну колбу ємкістю 250 мл піпеткою вміщують 100 мл досліджуваної води, додають 5 мл сульфатної кислоти (1 : 3) і доливають з бюретки точно 20 мл 0,01 н. розчину  $KMnO_4$  ( $f_{екв} = 1/5$ ). При цьому розчин повинен набути інтенсивного рожевого забарвлення.

3. Колбу закривають годинниковим склом (для запобігання випаровування води) і кип'ятять 10 хв від початку закипання. Щоб не було бурхливого кипіння, в колбу слід вмістити скляні капіляри. Час кип'ятіння потрібно витримувати точно. Під час кип'ятіння спостерігають за забарвленням розчину: якщо забарвлення розчину в процесі кип'ятіння помітно послабшає, слід додати декілька мілілітрів робочого розчину перманганату калію до появи стійкого інтенсивно рожевого забарвлення, що не зникає при кип'ятінні. Якщо в процесі кип'ятіння розчин буріє, то це свідчить про нестачу сульфатної кислоти. В цьому разі необхідно до розчину додати 5 мл сульфатної кислоти (1:3). Якщо вище перелічені заходи не допомогли, пробу води необхідно розбавити.

4. Після кип'ятіння до гарячого розчину додають 20 мл 0,01 н. Розчину оксалатної кислоти ( $f_{екв} = 1/2$ ). Об'єм розчину  $H_2C_2O_4$  повинен чітко дорівнювати об'єму доданого об'єму робочого розчину  $KMnO_4$ . Розчин збовтують і одразу титрують робочим розчином  $KMnO_4$  до появи блідо-рожевого забарвлення, що не зникає протягом 1–2 хвилин. Дослід вважається досконалим, якщо на титрування надлишку оксалатної кислоти йде не більше 7 и не менше 2 мл розчину перманганату калію.

5. Паралельно проводять *порівняльний (холостий) дослід*.

Для цього беруть 100 мл дистильованої води й обробляють її аналогічно як воду, що досліджують. Витрата перманганату калію на титрування дистильованої води не повинна перевищувати 0,3 мл.

Розрахунок перманганатної окисності води ( $X$ ) здійснюють за формулою

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot C(1/5KMnO_4) \cdot 8 \cdot 1000}{V_3} \text{ мг О/л,}$$

де  $V_1$  – об'єм робочого розчину  $KMnO_4$ , витрачений на титрування досліджуваної проби води, мл;

$V_2$  – об'єм робочого розчину  $KMnO_4$ , витрачений на титрування холостої проби води, мл;

$V_3$  – об'єм проби досліджуваної води, мл;

8 – молярна маса еквіваленту кисню; г/моль.

Обчислення виконують з точністю  $\pm 0,1$  мг.

***Перманганатна окисність питної води, згідно з ДСанПіН 2.2.4-170-10, не повинна бути більшою за 5 мг О/л.***

## **Лабораторна робота 8 Визначення оксиду заліза в магнезиті**

Мета роботи. Визначити вміст оксиду заліза в запропонованому зразку вогнетривкого магнезиту.

### 8.1 Самостійна підготовка

Проробити такі питання:

1. Що таке вогнетриви?
2. Який вміст заліза допускається в магнезиті?
3. Хімічний склад магнезитів та їх використання.

### Техніка безпеки

1. При виконанні роботи використовуються кислоти. При попаданні кислоти на шкіру відразу ж змити струменем води.
2. Нагрівання склянки з пробою на піщаній бані проводити тільки під тягою. Уважно стежити, щоб пари сірчаної кислоти не виходили за межі склянки.
3. Відбір рідин слід проводити тільки за допомогою груші.

## Загальні положення

Магnezіти – вогнетривкі матеріали з огнеупорністю 2 000 °С і вище.

Вогнетривкість – здатність матеріалу протистояти, чи не розплавляючись, дії високих температур. Характеризується температурою, при якій стандартний зразок у формі спеціальної тригранної піраміди розм'якшується настільки, що висота стосується підстави.

Вогнетривкі матеріали прийнято ділити на три групи:

- вогнетривкі 1 580–1 770;
- високо 1 770–2 000;
- вищої вогнетривкості > 2 000, під т. ч. магnezіти.

Приклад хімічного складу магnezиту:

MgO не менше 91 %.

SiO<sub>2</sub> 2 – 4 %.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 – 3 %.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5 – 3 %.

CaO 0.5 – 2 %.

Вміст заліза в магnezит є одним з основних факторів, що визначають їх термостійкість.

Вогнетривкі вироби з магnezитів широко застосовуються в металургійній промисловості для вистилання підлоги і стін мартенівських електроплавильних печей, для виготовлення сталерозливних верстатів і ковшів і т. п.

## Робота в лабораторії

Робота включає в себе наступні етапи:

- приготування стандартних розчинів;
- підготовка проби до аналізу;
- визначення оптичної щільності розчинів.

Вміст оксидів заліза в зразку визначається фотоколориметрично. Метод застосуємо при утриманні оксидів до 2,5 % в перерахунку на залізо (ГОСТ 2642.1-71).

### Приготування стандартних розчинів

1. Градуированим піпеткою на 5 мл з ціною поділки 0.02 мл відбирають 5 аліквот стандартного розчину \* (за вказівкою викладача; наприклад, 1, 2, 3, 4 і 5 мл) і переносять кожну пробу в мірну колбу ємністю 50 мл.
2. В кожну з цих колб доливають по 3 мл 30 % розчину сульфосалицилової кислоти.
3. За допомогою 25 % розчину аміаку створюють в кожній колбі лужне середовище з рН 9-11 (рН перевіряють за універсальним індикаторним папером).
4. Розчини в колбах доводять до 50 мл дистильованою водою і ретельно перемішують.

### Підготовка проби до аналізу

1. Беруть наважку магnezиту 0.2 г.
2. Розміщують її в стакан ємністю 200–300 мл, доливають 20 мл дистильованої води і 10 мл концентрованої сірчаної кислоти.
3. Стакан нагрівають (обов'язково під тягою!) На піщаній бані до розчинення проби і випаровування води. Нагрівання закінчують, коли в склянці починають утворюватися білі пари сірчаної кислоти.
4. Вміст склянки охолоджують і обережно по стінках доливають воду ( $\approx 100$  мл).
5. Відфільтровує кремнієву кислоту, розчин збирають у мірну колбу ємністю 200 мл, доводять до мітки дистильованою водою і ретельно перемішують.
6. Відбирають 20 мл отриманого розчину в мірну колбу на 50 мл, доливають 3 мл 30 % розчину сульфосалицилової кислоти, 25 % розчин аміаку до стійкої жовтого забарвлення, доводять до мітки дистильованою водою і ретельно перемішують.

---

\* Вихідний стандартний розчин готується один раз на весь семестр: 0,016 г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  розчиняють в 30 мл  $\text{HCl}$  (уд. вага 1,19) при нагріванні на водяній бані. Розчин охолоджують, переносять в мірну колбу ємністю 1 л і доводять водою до мітки. Концентрація (титр) отриманого розчину дорівнює 0,00016 г/мл.

## Визначення оптичної щільності розчинів

1. Визначення оптичної щільності проводиться на фотоколориметрі КФК-2. Порядок роботи та оптична схема приладу наведені нижче.
2. Використовують кювети товщиною 30–50 мм для слабоокрашених розчинів і 1–3 мм для сільноокрашених розчинів.
3. Кожен розчин фотоколориметрують тричі і знаходять середнє значення ( $A_i$ ). Всі результати зводять в загальну таблицю.
4. За результатами для стандартних розчинів будують градуйований графік залежності оптичної щільності від концентрації; рівняння регресії визначається за методом найменших квадратів.
5. Використовуючи градуйований графік, визначають концентрацію досліджуваного розчину, виходячи з середнього значення оптичної щільності. Потім розраховують процентний вміст  $Fe_2O_3$  в магнезит.

## Порядок роботи на КФК-2 (колориметр фотоелектричний концентраційний)

1. Колориметр включити в мережу (220 В) за 15 хвилин до початку вимірювань. Тумблер «МЕРЕЖА ВКЛ» розташований на задній панелі приладу. Під час прогріву кюветного відділення повинно бути відкрито. При цьому шторка перед фотоприймачами перекриває світловий пучок. Шторки не чіпати! (Можуть вийти з ладу фотоелементи).
2. Ручку «ЧУТЛИВІСТЬ» встановити на «1» (по чорній шкалі).
3. Ручки «ВСТАНОВЛЕННЯ 100 ГРУБО і ТОЧНО» вивести в крайнє ліве положення.
4. Для досягнення найменшої погрішності у визначенні концентрації слід правильно вибрати довжину хвилі, на якій будуть виконуватися вимірювання. Для цього слід профотометрувати один з приготованих розчинів на всіх світлофільтрах і побудувати графік залежності  $A = f(\lambda)$ , де  $\lambda$  – довжини хвиль (нм), що відповідають різним світлофільтрів (рис. 1). На отриманій спектральній кривій слід вибрати ділянку, на якому оптична щільність має

максимальну величину. Під час перемикань світлофільтрів ручка «ЧУТЛИВІСТЬ» повинна знаходитися в положенні «1», а обидві ручки «ВСТАНОВЛЕННЯ 100» – в крайньому лівому положенні (мінімальна чутливість).

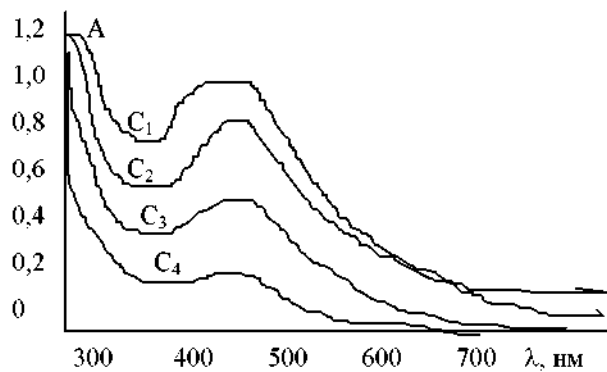


Рисунок 1 – Залежності оптичної щільності від довжини хвилі для різних світлофільтрів

#### 5. Вимірювання оптичної щільності:

–Заповнити кювету водою або розчином порівняння, що містить всі компоненти, крім обумовленого  $\text{Fe}^{3+}$ , насухо витерти і поставити в далеку секцію кюветного відділення.

–Кювету з досліджуваним розчином встановити в ближню секцію.

–Закрити кришку кюветного відділення.

–Ручку «ЧУТЛИВІСТЬ» встановити черзі на «1», «2», «3».

–Ручкою «ВСТАНОВЛЕННЯ 100 ГРУБО і ТОЧНО» вивести стрілку на мінімальне значення А («0» по нижній шкалі колориметра).

–Пересунувши рукоятку на передній панелі приладу, поставити в світловий пучок кювету з досліджуваним розчином і зробити відлік оптичної щільності А.

–Аналогічно визначається оптична щільність всіх приготованих розчинів.



Визначення концентрації досліджуваного розчину  $C_x$  (г/мл) за допомогою градуювального графіка виходячи із середнього значення оптичної щільності ( $A_x$ ):

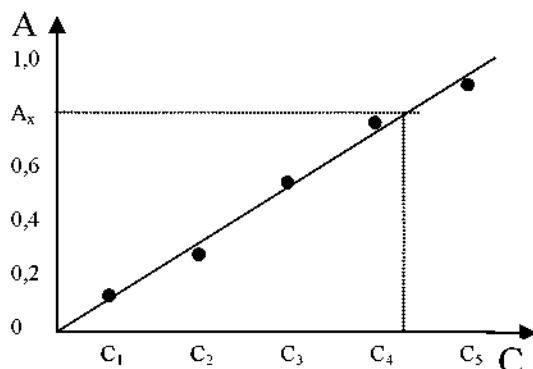


Рисунок 2 – Градувальний графік

Фотоколориметричний метод визначення заліза в вогнетривах спирається на утворенні комплексу іонів заліза з сульфосалициловою кислотою. Склад комплексу заліза з сульфосалициловою кислотою залежить від рН середовища. Зміни в складі комплексу супроводжуються зміною його забарвлення. При рН 1.8-2.5 утворюється буро-рожевий комплекс складу  $[\text{Fe}(\text{Sal})]^+$ . При рН 4–8 утворюється комплекс бурого кольору складу  $[\text{Fe}(\text{Sal})_2]^{2+}$ . При рН 8–11 утворюється трисульфосаліцілат заліза  $[\text{Fe}(\text{Sal})_3]^{3+}$  – жовтого кольору. Найбільш стійким є останній комплекс. У більш лужному середовищі (при рН > 12) сульфосаліцілат заліза розкладається з утворенням осаду. В лужному середовищі сульфосалицилова кислота утворює комплекси не тільки з іонами  $\text{Fe}^{3+}$ , але також з  $\text{Al}^{3+}$  і  $\text{Cu}^{2+}$ . Однак, з огляду на те, що комплекс з  $\text{Al}^{3+}$  безбарвний, а  $\text{Cu}^{2+}$  відсутній в магнезиті, сульфосалицилову кислоту можна застосовувати для визначення заліза в магнезит.

Залежність між концентрацією розчиненої речовини, товщиною кольорового шару і ступенем ослаблення інтенсивності монохроматичного світла виражається законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \lg (J_0 / J_t) = S C l,$$

де  $J$  – інтенсивність світла;

$C$  – концентрація кольорового розчину, моль/л;

A – оптична щільність;

S – молярний коефіцієнт погашення, що залежить від природи розчиненої речовини, температури і довжини хвилі; l – товщина шару розчину, см.

Дія фотоколориметрів заснована на вирівнюванні світлових потоків, що падають на фотоелементи, за допомогою регульованої щілинної діафрагми, з'єднаної з відліковим барабаном. Фотоструми цих елементів мають протилежні напрямки. Компенсація фотострумів реєструється нуль-гальванометром, сполученим з фотоелементами за диференціальною схемою. Абсолютна похибка вимірювань 1 %, чутливість приладу  $\pm (0,1-0,55 \%)$ .

Блок-схема фотоколориметра КФК-2 приведена на рисунку 3.

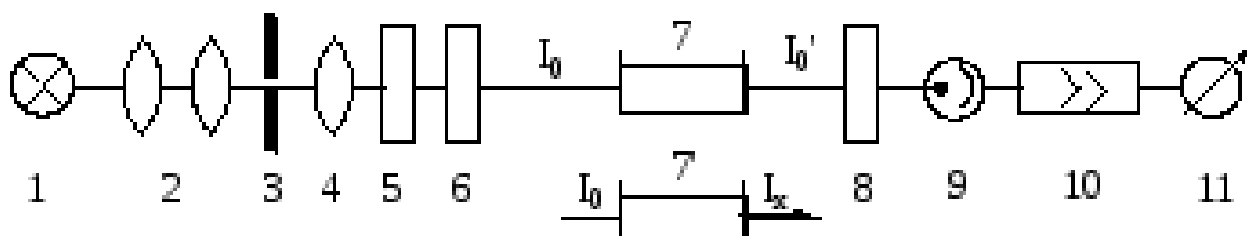


Рисунок 3 – Блок-схема фотоколориметра КФК-2:

- 1 – джерело видимого випромінювання (перекальна точкова лампа);
- 2 – конденсор-система лінз, що збирають промені в одній точці; 3 – вхідна щілина; 4 – коліматор-система лінз, що направляє паралельний пучок світла на кювету; 5 – тепловий фільтр; 6 – змінні світлофільтри (від 3 до 11);
- 7, 7' – кювети з розчином порівняння і аналізованим розчином відповідно;
- 8 – світлокомпенсатор (сірі фільтри); 9 – фотоелемент – перетворює світлову енергію в електричну; 10 – підсилювач; 11 – вимірювальний прилад, шкала, якого відградується в одиницях абсорбції і світлопропускання

Процентний вміст  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в магнезиті можна розрахувати за формулою

$$C_{\text{FeO}} = C_x \times V \times N \times 100 / q,$$

де  $C_x$  – титр аналізованого речовини, г/мл;

V – об'єм розчину (50 мл);

N – розведення аналізованого розчину (10);

q – наважка аналізованої речовини, г.

### Контрольні питання

1. Де застосовуються магнезії? Як впливає вмісту заліза на їх властивості?
2. Принцип роботи ФЕК. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Основні причини відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера. Вибір світлофільтра.
3. Комплекси заліза з сульфосаліциловою кислотою. Вибір комплексу для аналізу.
4. Основи технології одержання вогнетривів.
5. Основні властивості вогнетривів.

### Лабораторна робота 9 Поляриметричне вивчення кінетики інверсії сахарози

**Мета роботи.** Визначити константу швидкості кислотної інверсії сахарози за даних умов за допомогою поляриметра.

#### Загальні відомості

При технологічній або біотехнологічній переробці біомаси інверсія ди- і трисахариди є окремою стадією. Вона слідує за предгідролізом й основним гідролізом і іноді називається заключним гідролізом. Інверсію ди- і трисахаридів виділяють при промисловому гідролізі біомаси в окрему стадію з метою підвищення виходу моносахаридів, тому що для цього потрібні умови, що істотно відрізняються від умов, необхідних для проведення основного гідролізу. В умовах основного гідролізу спостерігається реверсія моносахаридів, що знижує їх вихід. У міру збільшення обсягів гідролізу біомаси та розробки нових біотехнологій в цій галузі зростає інтерес до особливостей стадії інверсії та поєднання її зі стадією основного гідролізу.

Світло являє собою електромагнітні коливання, що поширюються від джерела світла на всі боки прямими лініями (променями). Розрізняють промені природні і поляризовані (рис. 9.1). Промінь, коливання якого відбуваються у всіх

площинах, перпендикулярних його напрямку, називають природним променем. Поляризований промінь – це промінь, коливання якого відбуваються тільки в одній площині. Площину, в якій відбуваються коливання променя, називають площиною коливань поляризованого променя, а площину, перпендикулярну їй – площиною поляризації.

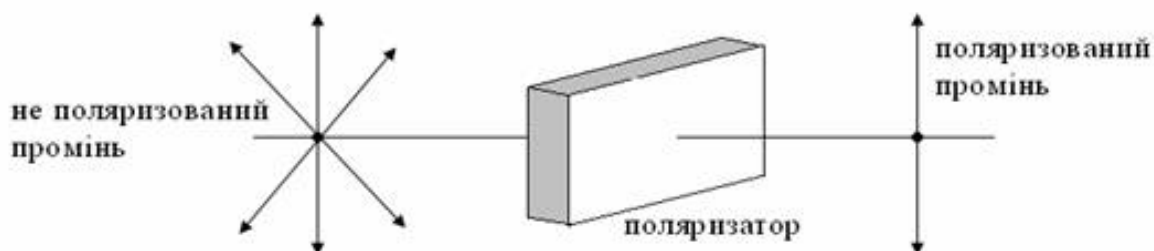


Рисунок 9.1 – Поляризація світла

*Оптичне обертання* – здатність речовини обертати площину поляризації при проходженні через нього поляризованого світла.

Всі речовини в залежності від їх ставлення до поляризованого світла поділяють на дві групи: а) оптично неактивні; б) оптично активні.

*Оптична активність* – здатність речовин і розчинів змінювати (обертати) площину поляризації світла. Речовини, здатні обертати площину поляризації світла, є оптично активними. Особливістю оптично активних речовин є те, що їх молекули не мають центру і площини симетрії. Молекули таких речовин можуть існувати у вигляді двох дзеркально симетричних ізомерних форм – оптичних ізомерів. Один з оптичних ізомерів обертає площину поляризації вправо, інший – вліво. Речовина в цілому буде обертати площину поляризації світла в тому випадку, якщо концентрації оптичних ізомерів різні.

До оптично активних речовин належать кварц, розчин цукру, скипидар, камфора та ряд розчинів складних органічних сполук. На противагу їм речовини, які не здатні змінювати площину поляризації світла є оптично неактивними. Вуглеводи відносяться до оптично активних речовин. Оптична активність вуглеводів обумовлена наявністю в їх молекулі асиметричних (хіральних)

атомів. Карбону, тобто таких, всі чотири валентні зв'язки яких з'єднані з різними атомами або групами атомів (поєднаних із чотирма різними замісниками). Хіральність (від грец.  $\chi\acute{\epsilon}\rho\iota$  – рука) – здатність будь-якого об'єкта мати своє дзеркальне відбиття, не тотожне оригіналу. Наочним прикладом хірального об'єкта є права та ліва руки, звідси й назва поняття «хіральність». Права рука в дзеркалі відображається як ліва. Хіральні молекули також називають оптично активними, оскільки вони по різному взаємодіють із поляризованим світлом.

Залежно від природи оптично активної речовини обертання площини поляризації може мати різне спрямування і величину. Якщо від спостерігача, до якого спрямовано світло, що проходить крізь оптично активну речовину, площина поляризації обертається за годинниковою стрілкою, то речовину називають правообертальною і перед її назвою ставлять знак «+» (раніше – d); якщо ж площина поляризації обертається проти годинникової стрілки, то речовину називають лівообертальною і перед її назвою ставлять знак «-» (раніше – l). До правообертальних речовин відносяться глюкоза, сахароза, рафіноза, крохмаль, до лівообертальних – фруктоза.

Кількісною мірою оптичної активності речовини є кут обертання площини поляризації.

*Кут обертання ( $\alpha$ )* – величина відхилення площини поляризації від початкового положення, яка виражається в кутових градусах. Величина кута обертання залежить від природи оптично активної речовини і природи розчинника, довжини хвилі світла, довжини шляху проходження через оптично активну речовину (довжини поляриметричної кювети), концентрації розчину, температури.

Оптичну активність вимірюють для вузької ділянки спектру або однієї спектральної лінії натрію. Прилади, призначені для цих вимірів, поділяють на поляриметри і цукрометри, в залежності від методу компенсації вимірюваного кута обертання і конструкції шкали кутомірного пристрою (в поляриметрії відлік ведеться в кутових градусах, а в цукрометрах – в цукрових, тобто він градуирований за оптичною активністю цукрового розчину).

Основними елементами поляриметра є поляризатор і аналізатор. Загальний принцип пристрою і роботи поляриметрів полягає в наступному. Промінь від джерела світла направляється крізь жовтий світлофільтр в поляризатор. Проходячи в поляризаторі крізь призму Ніколя, промінь світла поляризується, коливання його відбуваються тільки в одній площині. Плоскополяризоване світло пропускають через кювету з розчином оптично активної речовини. При цьому відхилення площини поляризації світла визначають за допомогою другої призми Ніколя (аналізатора), що обертається і жорстко пов'язана з градуйованою шкалою. Спостережуване крізь окуляр поле, що розділене на дві частини різної яскравості, слід зробити рівномірно освітленим, обертаючи аналізатор. Величину повороту (кут обертання  $\alpha$ ) зчитують зі шкали. Для перевірки нульової точки приладу проводять аналогічні вимірювання без досліджуваного розчину. Напрямок обертання площини поляризації, як правило, встановлюють напрямком повороту аналізатора.

Конструкція поляриметра СМ-3 (рис. 9.2) така, що якщо для отримання однорідного освітленого поля зору доводиться повернути аналізатор вправо, тобто за годинниковою стрілкою, то досліджувана речовина була правообертальною, що позначається знаком «+» (плюс) або  $d$ . При повороті аналізатора проти годинникової стрілки отримуємо ліве обертання, що позначається знаком «-» (мінус) або  $l$ . Виміряний кут  $\alpha$  і є кутом повороту площини поляризації.

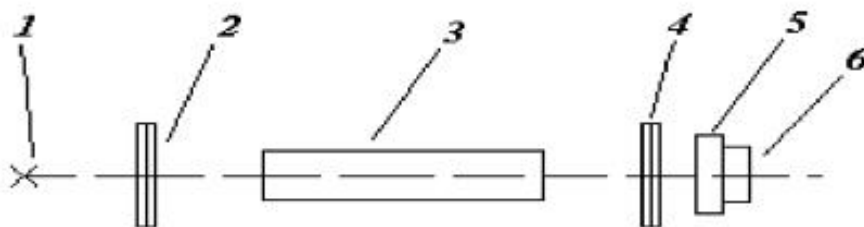


Рисунок 9.2 – Блок-схема поляриметра СМ-3

- 1 – джерело випромінювання, 2 – поляризатор,  
 3 – камера для кювети з розчином оптично активної речовини,  
 4 – аналізатор, 5 – шкала повороту поляризатора, 6 – телескопічна система

Для порівняльної оцінки здатності різних речовин обертати площину поляризації світла вводиться поняття питомого обертання. Питомим обертанням називають кут, на який повертається площина поляризації монохроматичного світла під дією розчину, що містить 100 г оптично активної речовини в 100 мл розчину при товщині шару цього розчину 1 дм (100 мм); домовилися питома обертання вимірювати при температурі 20° С в жовтому світлі натрієвого полум'я ( $\lambda=589$  нм) і позначати індексом  $[\alpha]_D^{20}$ .

Кожна оптично активна речовина характеризується певною величиною питомого обертання при розчиненні її в певному розчиннику. Нижче наведені величини питомого обертання (табл. 9.1) деяких вуглеводів у водних розчинах.

Таблиця 9.1 – Питоме обертання органічних речовин у водних розчинах

Речовина	$[\alpha]_D^{20}, \frac{\text{град} \cdot \text{см}^3}{\text{дм} \cdot \text{г}}$	Напрямок обертання площини поляризації
Сахароза (тростинний цукор)	+66,462	Праве
Глюкоза (виноградний цукор)	+52,7	Праве
Фруктоза (фруктовий цукор)	-91,9	Ліве
Рафіноза (ангідрид)	+123,0	Праве

У розчинах деяких цукрів часто спостерігається явище мутаротації, яке полягає в тому, що питома обертання, що спостерігається в свіжоприготованих розчинах, згодом сильно змінюється, досягаючи деякого постійного значення. Іноді спостерігається навіть зміна знака обертання. Обертальна здатність таких розчинів змінюється на холоді повільно, а за певних умов (нагрівання, незначне додавання лугу) – швидко. Це явище пояснюється наявністю  $\alpha$ - і  $\beta$ - форм молекул цукрів. Наприклад,  $\alpha$ -d-глюкоза має питома обертання  $[\alpha]_D^{20} = +110^\circ$ , а  $\beta$ -d-глюкоза  $+19^\circ$ . Свіжоприготований розчин однієї з цих форм поступово змінює обертання, поки величина його не досягне середнього значення, що відповідає питомому обертанню  $+52,5^\circ$ , при якому обидві форми глюкози знаходяться в рівновазі.

Питоме обертання оптично активної речовини в розчині виражається формулою:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \cdot 100}{C \cdot l},$$

де  $\alpha$  – спостережуваний кут повороту площини поляризації;

$C$  – концентрація оптично активної речовини, г/100 мл розчину;

$l$  – товщина шару розчину, дм.

### Принцип роботи поляриметра

Конструкція приладу являє собою загальну підставку з двома стійками, в одній з яких знаходиться джерело випромінювання на базі натрієвої лампи, а в іншій – головка аналізатора з ноніусними відліковими пристроями. Між стійками розташовується кюветне відділення з поворотною кришкою, куди вставляється кювета. Кювета складається з трубки, покривних стекол, прокладок, втулок, гайок. На скляній трубці кювети є опуклість, необхідна для збору бульбашок повітря. На трубці кювети нанесена її фактична довжина між торцями. При обертанні аналізатора половина поля зору висвітлюється, а інша затемнюється. Поле зору розглядають через окуляр і через лупи шкали.

### Робота у лабораторії

**Увага!** При виконанні роботи використовуються кислоти. При попаданні кислоти на шкіру, відразу ж змити струменем води. Слід перевірити наявність заземлення. Неприпустимо працювати з поляриметром і термостатом вологими руками. Необхідно стежити, щоб кислота не потрапляла всередину поляриметра.

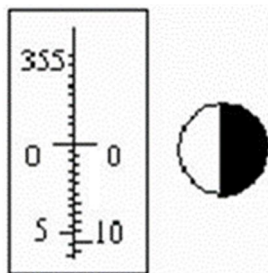
1. Перед початком роботи з поляриметром необхідно включити термостат і встановити температурний режим 45 °С. Це необхідно зробити на початку заняття, тому що потрібен час для виходу термостата на режим.

2. Включити поляриметр в мережу змінного струму, включити лампу за допомогою тумблера.

3. Приготувати 50 мл 10 % розчину сахарози. Розчин необхідно відфільтрувати.

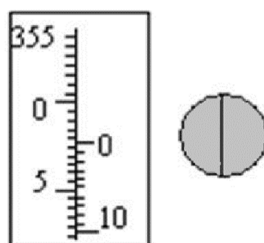


4. Після прогрівання лампи (10–20 хв) обертанням втулки встановити окуляр на різке зображення лінії розділу полів зору.



5. Для визначення «нульового відліку» кювету довжиною  $l$  заповнити розчинником (дистильованою водою) до утворення опуклого меніска. Потім зрушити меніск в сторону покривним склом, на нього накласти гумову прокладку, притиснути втулкою, затягнути гайкою. Повітряні бульбашки, що залишилися в кюветі, відвести нахилом в потовщену частину кювети. Після наповнення кювети розчином покривні стекла з зовнішньої сторони протерти серветкою. Кювету з дистильованою водою встановити в кюветне відділення, закрити кришкою.

6. Обертаючи ручку аналізатора домогтися рівності слабкої освітленості полів зору в чутливому положенні (поля зору зрівняні при менших яскравостях, незначне обертання аналізатора викликає різке порушення рівності яскравостей полів порівняння). Помилково приймати за нульове положення рівномірне освітлення всього поля в окулярі!



7. З використанням шкал встановити значення кута обертання плоскополяризованого світла. Для цього відрахувати на скільки поділок нульовий штрих ноніуса зрушений щодо основної шкали вправо або вліво (рис. 9.3). Далі відрахувати, який за рахунком штрих ноніуса збігається зі штрихом основної шкали (два штриха повинні складати єдину лінію). Цей штрих ноніуса показує десяті частки градуса, які потрібно додати до раніше знайденого

числа цілих градусів. Якщо точно збігаються нульове значення або останній штрих ноніуса, то число десятих градусів дорівнює нулю. Наприклад, на рисунку 9.3, нульовий штрих ноніуса лежить між  $7^{\circ}$  і  $8^{\circ}$  основної шкали, а остий штрих ноніуса збігається зі штрихом основної шкали. Отже, кут обертання дорівнює  $7,6^{\circ}$ . Операцію провести п'ять разів.

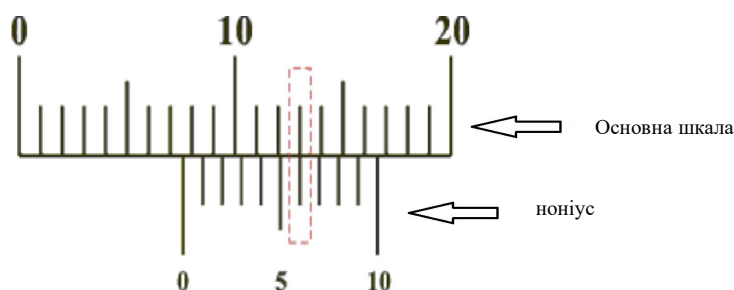


Рисунок 9.3 – Шкала поляриметра

8. Кювету заповнити 10 % розчином сахарози, виміряти кут обертання ( $\alpha_0$ ), операцію провести п'ять разів, результати занести в таблицю 9.2.

Таблиця 9.2 – Результати вимірювань  $\alpha_0$  та  $\alpha_{\infty}$

	кут обертання					
	1	2	3	4	5	середнє арифметичне
вихідний розчин						$2\alpha_0 =$
розчин після термостата						$\alpha_{\infty} =$

9. Використовуючи піпетки на 25 мл, змішати в колбі 25 мл розчину сахарози і 25 мл розчину кислоти зазначеної концентрації (1 М розчин HCl). Відразу ж записати час. Це час початку реакції. Записати температуру навколишнього середовища.

10. Приблизно половину розчину перелити в іншу колбу, ретельно закрити пробкою і помістити в термостат.

11. Розчином, що залишився, заповнити поляриметричну кювету, попередньо сполоснувши її цим розчином. Помістити кювету в поляриметр, провести відлік кута обертання ( $\alpha$ ) через інтервали часу, зазначені в таблиці 9.2. Час відраховується від початку реакції. Кожен відлік проводиться тричі. При

цьому відлік потрібно робити досить швидко, оскільки показання приладу весь час змінюються. Результати вимірювань занести в таблицю 9.3.

Таблиця 9.3 – Результати вимірювань  $\alpha$

Час $\tau$ , хв.	кут обертання				$\alpha - \alpha_0$	$\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty}$	$\ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty}$	$\frac{1}{\tau} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty}$
	1	2	3	середнє арифм.				
10								
20								
30								
40								
50								
70								
90								

12. За 20 хвилин до закінчення вимірювань витягти розчин з термостата і залишити охолоджуватися. Можна трохи охолодити його під струменем води.

Коли розчин прийняв кімнатну температуру, заповнити ним кювету. Помістити кювету в поляриметр, виміряти кут обертання ( $\alpha_\infty$ ), операцію провести п'ять разів, результати занести в таблицю 9.1. (При правильному виконанні роботи значення кута буде негативним).

13. Вилити розчин, ретельно промити кювету дистильованою водою і просушити фільтрувальним папером. (Кислота роз'їдає металеві частини приладу!).

14. Ще раз перевірити «нульового відліку», заповнивши кювету дистильованою водою. Якщо він не збігається з вихідним, взяти середнє значення.

15. Проведіть необхідні розрахунки. Побудуйте графік залежності  $\ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty}$  від часу. Обробіть дані за методом найменших квадратів. Оцініть константу швидкості реакції.

### Контрольні питання

1. Біомаса як органічна сировина. Хімічна та біотехнологічна переробка біомаси.
2. Кислотна інверсія цукрів як одна зі стадій переробки біомаси.
3. Механізм і кінетика кислотної інверсії сахарози.
4. Які речовини називають оптично активними?
5. У чому полягає суть и принцип дії поляриметра.

### Лабораторна робота 10 Методи очищення та виділення органічних сполук

Отримані за допомогою органічного синтезу речовини, як правило, містять домішки вихідних і побічних сполук, розчинники тощо. Для їх очищення та виділення застосовують багато методів, різноманітність яких залежить від агрегатного стану отриманої органічної речовини.

### Самостійна підготовка

**Проробити наступні розділи:** очищення органічних речовин: фільтрування, кристалізація, проста і фракційна перегонка, сублімація, екстракція. Основні сировинні джерела добування органічних речовин. Особливості органічних сполук. Теорія органічних сполук А. М. Бутлерова. Ізомерія.

### Виконати вправи

1. Встановити формулу газоподібного вуглеводню при спалюванні деякої кількості якого утворилось 1,5 л  $CO_2$  і 2 л водяного пара.
2. Вивести молекулярну формулу сполуки, яка містить карбону – 85,7 % та гідрогену – 14,3 %. Густина за гідроеном  $D = 14$ .
3. Напишіть можливі структурні формули сполук з молекулярними формулами:  $C_3H_8$ ;  $C_3H_8O$ ;  $C_3H_9N$ .

## Робота в лабораторії

### Методи очищення органічних речовин

#### Дослід 1 Кристалізація

**Кристалізація** – це процес утворення кристалів із розчинів, розплавів або газового середовища. Цим методом очищують кристалічні речовини. Він базується на різній розчинності органічних речовин та їх домішок у воді або іншому розчиннику за різних температур.

У склянки місткістю 50–100 мл кладуть невелику кількість забрудненої кристалічної речовини і додають воду в такій кількості, щоб отримати при нагріванні насичений розчин цієї речовини, наприклад, 1 г бензойної кислоти і 50 мл води; 2 г щавлевої кислоти і 5 мл води. Отриманий розчин бензойної або щавлевої кислоти (ще гарячий) швидко фільтрують крізь маленький фільтр. Одну частину гарячого розчину наливають у пробірку і швидко занурюють у холодну воду. Другу частину фільтрату залишають охолоджуватися повільно (20–30 хв). Бензойна або щавлева кислота випадають з розчину у вигляді кристалів.

До лабораторного журналу занотовують спостереження, відмічають різницю в розмірах кристалів, що утворилися при швидкому й повільному охолодженні розчинів.

#### Дослід 2 Сублімація (*дослід виконують у витяжній шафі!!*)

**Сублімація** або **возгонка** пов'язані з переходом кристалічної речовини, нагрітої нижче її температури плавлення, до пароподібної фази (минуючи рідку фазу) і далі після охолодження – знову до твердого стану.

У склянку об'ємом 100 мл насипають речовину, яку будуть сублімувати (бензойна кислота), у такій кількості, щоб висота шару була не менша 0,5 см.

Накривають склянку годинниковим склом або круглодонною колбою, попередньо заповненою водою, і обережно починають нагрівати до появи пари сублімованої речовини. Після цього нагрівання припиняють і залишають

склянку охолоджуватися до припинення випаровування (сублімації).  
Спостереження і висновки занотують до лабораторного журналу.

### Дослід 3 Екстракція (виділення)

**Екстракція (виділення)** ґрунтується на різній розчинності речовин у двох рідинах, що не змішуються. У пробірку кладуть 0,15 г бензойнокислого натру, наливають 1,5 мл води і збовтують суміш до розчинення кристалів солі. Після цього додають до розчину 2–3 краплі кислоти – утворюється осад бензойної кислоти. Пробірку охолоджують у холодній воді, додають 2,5 мл ефіру, закривають пробкою і обережно збовтують до зникнення осаду. Дають відстоятися до чіткого розшарування рідин. При цьому утворюються два шари рідини: нижній шар вода, верхній – розчин бензойної кислоти в ефірі. Далі занурюють до дна пробірки піпетку з вузьким кінчиком, затиснувши її зверху вказівним пальцем; пробірку при цьому тримають другою рукою на рівні очей. При послабленні натискання піпетка, внаслідок гідростатичного тиску, починає поступово заповнюватися рідиною нижнього (водяного) шару. Коли весь нижній шар буде відібраний, знову щільно затискують піпетку і виймають її. Відібраний водяний розчин відкидають. Ефірний розчин бензойної кислоти, що залишився в пробірці, виливають у фарфорову чашку і обережно випарюють ефір на водяній бані (**як найдалі від вогню!!**). У чашці залишаються кристали бензойної кислоти, що була екстрагована ефіром з водяного розчину.

Спостереження і висновки занотують до лабораторного журналу.

### Контрольні питання

1. Які особливості органічних сполук?
2. Поясніть, для яких речовин можна використовувати метод кристалізації та сублімації для очищення від домішок.
3. У чому суть очищення органічних речовин методом перегонки та екстракції?
4. Наведіть основні положення теорії хімічної будови органічних сполук А. М. Бутлерова?

## Лабораторна робота 11 Захист металів від корозії

### Самостійна підготовка

**Засвоїти поняття і визначення:** захисні покриття (металеві, органічні, хімічні сполуки та ін.); електрозахист (анодний, катодний, протекторний); інгібітори корозії; леговані сталі; економічні аспекти захисту металів від корозії.

### Виконати вправи

1. Написати рівняння реакцій анодного і катодного процесів, що відбуваються внаслідок виникнення пар залізо – нікель у вологій атмосфері на сталевій пластинці з пористим нікелевим покриттям.

2. Написати рівняння реакцій анодного і катодного процесів у вологому ґрунті сталевій пластині, що контактує зі свинцевим стрижнем.

### Робота в лабораторії

#### Дослід 1 Захист металів від корозії анодними і катодними металевими покриттями (корозія оцинкованого і лудженого заліза)

У дві пробірки (або склянки) наливають на 1/3 ємкості розчин хлориду натрію з масовою часткою 3 %. Додають у кожен пробірку по декілька крапель розчину гексаціаноферата(III) калію  $K_3[Fe(CN)_6]$ , який є дуже чутливим реактивом на іони  $Fe^{2+}$ , з якими він утворює інтенсивне синє забарвлення. Вміст пробірок перемішують скляною паличкою.

У першу пробірку занурюють пластину оцинкованого заліза, на поверхні якого роблять глибокі подряпини, що руйнують покриття до основного металу (який захищаємо), у другу – пластину лудженого заліза, на поверхні якого також заздалегідь зроблено подряпини. Спостерігають до появи синього забарвлення в одній із пробірок.

До лабораторного журналу занотовують спостереження, складають рівняння реакцій анодного і катодного процесів на поверхнях металів, утворених внаслідок руйнування захисних цинкового й олов'яного покриттів. Пояснюють вплив на швидкість корозії виникнення корозійних гальванічних пар залізо-цинк і залізо-олово. Відмічають напрямок руху електронів у зазначених корозійних парах, роблять висновки.

## Дослід 2 Захист металів від корозії легуванням

### Вплив легування на швидкість корозії металів у розчині хлориду натрію

Три зразки вуглецевої і хромонікелевої сталі ретельно зачищають наждачним папером, промивають водою і сушать фільтрувальним папером. На чисту поверхню зразків наносять декілька крапель спеціального розчину складу: 3 %-вий NaCl, гексаціаноферат (III) калію  $K_3[Fe(CN)_6]$ , фенолфталеїн (2–3 краплі фенолфталеїну на 10 мл розчину).

У робочому журналі занотовують спостереження, складають рівняння реакцій анодного і катодного процесів на вуглецевій і хромонікелевій сталі, роблять висновки про вплив легування на швидкість процесу корозії.

## Дослід 3 Вплив легування на швидкість корозії металів у кислих середовищах

Збирають водневий корозиметр. Прилад складається з хімічної склянки ємністю 250 мл, спеціальної бюретки для збирання водню, що виділяється, штативу і касети для закріплення зразків. Схему приладу наведено на рисунку 11.1.



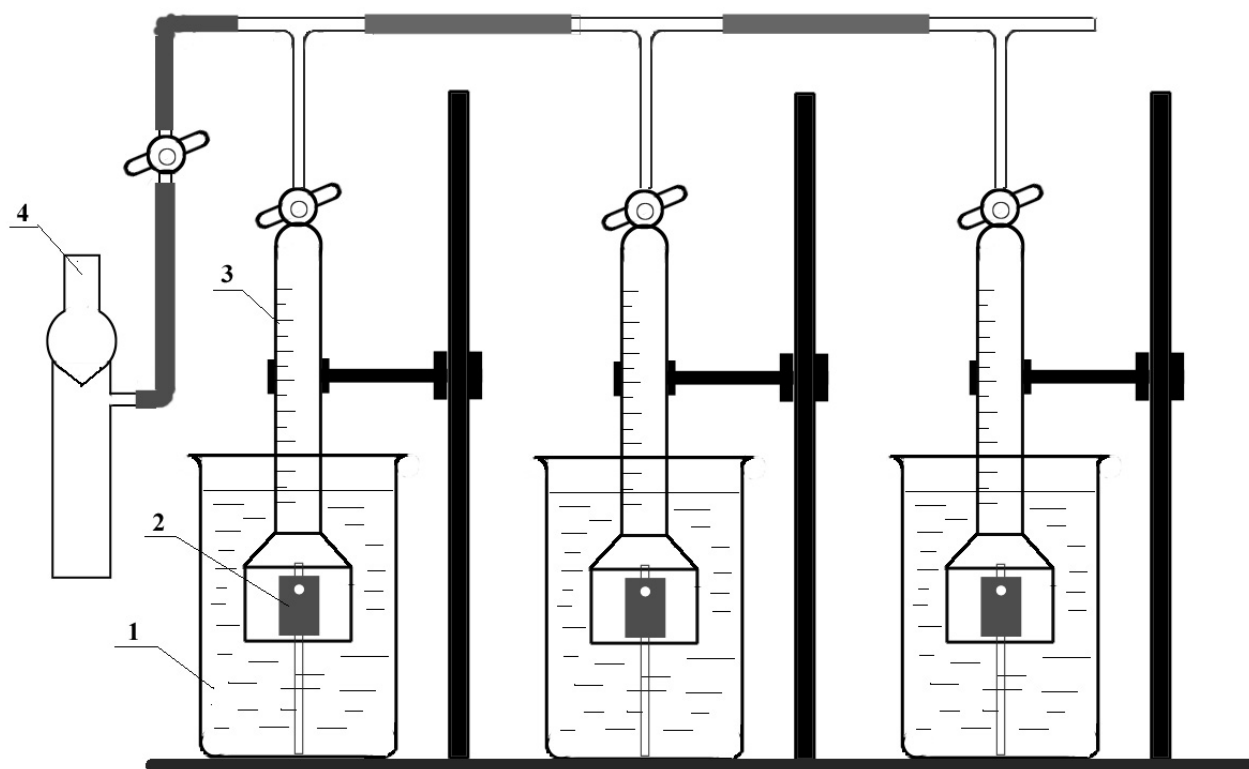
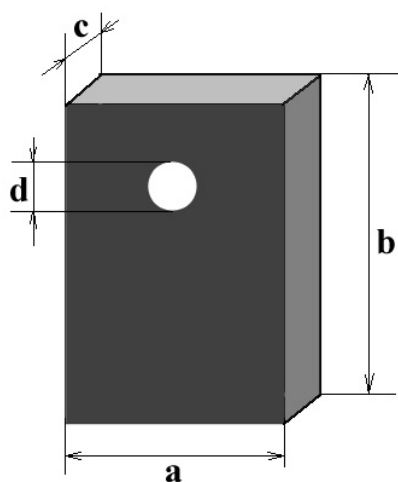


Рисунок 11.1 – Схема водневого корозиметра:

1– склянка; 2– зразок; 3– бюретка; 4– водоструминний насос

Готують 20 %-вий розчин сульфатної кислоти. Наливають цей розчин у дві хімічні склянки на 250 мл. Ретельно готують зразки з вуглецевої і хромонікелевої (легованої) сталі (обробляють їх наждачним папером і гумкою). Роблять виміри загальної площі зразків (рис. 11.2).



$a$  – довжина зразка;

$b$  – ширина зразка;

$c$  – товщина зразка;

$d$  – діаметр отвору.

Рисунок 11.2 –Виміри загальної площі зразків

Повну поверхню зразка обчислюють за формулою

$$S = 2ab + 2bc + 2ac + \pi d^2 - \frac{\pi d^2}{2} . \quad (1)$$

Підготовлені зразки сталей закріплюють у касеті. Касети зі зразками занурюють у розчин 20 %-вої сульфатної кислоти і покривають спеціальною бюреткою для збирання водню, що утворюється. Бюретку закріплюють у штативі, за допомогою водоструминного насоса заповнюють бюретку розчином кислоти. Об'єм утвореного водню вимірюють за поділками бюретки. Тривалість досліду складає 20–30 хв.

Результати спостережень занотовують до робочого журналу. Об'єм водню, що утворився, приводять до нормальних умов (0°C, 760 мм. рт. ст.). Складають рівняння реакцій анодних і катодних процесів, що відбуваються на поверхні зразків сталей у розчині сульфатної кислоти. Розраховують швидкість корозійних процесів для наведених матеріалів у г/(м²/год.). Швидкість корозії зразка розраховують з використанням наступних даних:  $\Delta m$  – втрата ваги (розраховують за об'ємом утвореного водню, мл за н.у.), г.

$S$  – площа поверхні зразка, яку розраховують за формулою (1), м²;

$\tau$  – час, год.

Розрахунок швидкості корозії ( $III$ ) здійснюють за формулою

$$III = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau} . \quad (2)$$

Всі дані занотовують у таблицю 11.1.

Таблиця 11.1 – Розрахунок швидкості корозії

№ з/п	№ зразка	Матеріал	$a$ , мм	$b$ , мм	$c$ , мм	$d$ , мм	$S$ , м²	$V$ , мл	$III$ , г/м²·год.
1	2	сталь вуглецева							
2	5	сталь вуглецева							
3	6	легована сталь							
4	8	легована сталь							

## Дослід 4 Захист металів від корозії інгібіторами

### Знаходження захисної дії інгібіторів корозії та коефіцієнта гальмування корозії

Зразки вуглецевої сталі ретельно зачищають наждачним папером і гумкою. Проводять виміри площі повної поверхні. Розраховують її за формулою (1) – див. дослід 3.

Готують 20 %-вий розчин сульфатної кислоти. В одну склянку (250 мл) заливають 20 %-ву сульфатну кислоту, а другу заповнюють тією ж кислотою з добавкою 1 %-вого уротропіну.

Підготовлені зразки закріплюють в касети і занурюють у розчини сульфатної кислоти з інгібітором і без нього.

Роблять виміри об'єму водню, що виділяється в результаті реакції металу з кислотою за допомогою спеціальних бюреток (див. дослід 3). Тривалість досліду 20–30 хвилин. Об'єм водню при водять до нормальних умов. Розраховують швидкість корозії  $III$  (г/(м<sup>2</sup>·год.)) за формулою (2). Захисний ефект інгібітора ( $Z$ ) розраховують за формулою

$$Z = \frac{III - III_{\text{інг.}}}{III} \cdot 100, \quad (3)$$

де  $III$  – швидкість корозії зразка сталі в 20%-вій сульфатній кислоті;

$III_{\text{інг.}}$  – швидкість корозії зразка сталі в 20%-вій сульфатній кислоті з інгібітором корозії.

Коефіцієнт гальмування корозії інгібітором знаходять за формулою

$$\gamma = \frac{III}{III_{\text{інг.}}}.$$

Результати досліду занотують до лабораторного журналу у вигляді таблицю 11.2.

Таблиця 11.2 – Результати дослідів

№ п/п	№ зразка	Матеріал	$a$ , мм	$b$ , мм	$c$ , мм	$d$ , мм	$S$ , м <sup>2</sup>	$V$ , мл	$Ш$ , г/м <sup>2</sup> ·год.	$Z$ , %	$\gamma$
1	5	сталь вуглецева									
2	6	сталь вуглецева									
3	7	сталь вуглецева									
4	8	сталь вуглецева									

### Контрольні питання

1. Перелічіть способи захисту металів від корозії.
2. Які металеві покриття називають анодними, а які катодними? Який механізм їх захисної дії в кислих і нейтральних середовищах?
3. Що таке інгібітори корозії? Який механізм їх захисної дії?
4. Застосування інгібіторів корозії для захисту металів. Кислотне травлення.
5. Які сталі називають легованими? За рахунок чого вони мають значну корозійну стійкість в агресивних середовищах?
6. Навести приклади і пояснити суть механізму протекторного і катодного захисту металів від корозії.
7. Неметалеві покриття. Навести приклади їх застосування для захисту від корозії. Який механізм їх дії?
8. У присутності яких іонів оксидні плівки на металах будуть руйнуватися найбільш часто: 1)  $SO_4^{2-}$ ; 2)  $Cl^-$ ; 3)  $NO_3^-$ ?
9. Які з металів можна використовувати як протектор для захисту сталевих конструкцій: 1) Ni; 2) Cu; 3) Zn; 4) Sn?

## Лабораторна робота 12 Визначення швидкості корозії металів

### Самостійна підготовка

**Засвоїти поняття і визначення:** швидкість корозії металів у різних середовищах: кислотне, нейтральне і лужне; методика кількісного і якісного визначення продуктів корозії; явище пасивації металів; запобігання утворення гальванічних пар; підбір сприятливих умов для правильної експлуатації конструкційних матеріалів та методів захисту металів від корозії.

### Виконати вправи

1. При яких значеннях рН середовища корозії заліза, що знаходиться в контакті з міддю, протікає швидше?

1) рН = 2; 2) рН = 10; 3) рН = 7; 4) рН = 5; 5) рН = 12?

2. Визначте, який з наведених металів руйнується з найбільшою швидкістю: Al ( $k_m = 0,2 \text{ г/(м}^2 \cdot \text{год)}$ ), Fe ( $k_h = 0,2 \text{ мм/рік}$ ), Sn ( $k_j = 2 \text{ А/м}^2$ ).

3. Припускаючи, що корозія трубопроводів має загальний рівномірний характер, визначте необхідну товщину стінок, якщо матеріалом буде сталь, цирконій і мідь, для яких швидкість корозії становить 0,2, 0,01 і 0,4 мм/рік, а термін служби – 20, 100 і 50 років відповідно. (Необхідно вважати, що мінімальна товщина стінки труби, яка відповідає повному вичерпанню ресурсу, становить 3, 0,5 і 1 мм відповідно).

### Робота в лабораторії

#### Дослід 1 Визначення швидкості корозії сталі класу Ст. 3 тіюціанометричним методом

Пристрій для визначень швидкості корозії (рис. 12.1) циліндричний зразок зі сталі класу Ст. 3 (ДСТ 380-71) діаметром 10 і довжиною 35 мм; скляна склянка ємкістю 500 мл, ФЭК, кювети ємкістю 50 мл, піпетки ємкістю 1, 10, 15, 25 мл, штатив з пробірками, порцелянові чашечки, метали: сталь, залізо, покрите

оловом, залізо, покриті цинком; розчин тіоціанату калію, персульфат амонію, розчин хлоридної кислоти (щільність 1,12), розчин розведеної сульфатної кислоти (2н), розчин лугу (3,0 %), розчин гексаціаноферрату (III) калію, оцтова кислота (2н), індикаторний розчин ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ) - 10 г/л, NaCl - 20 г/л, желатин – 10 г/л, фенолфталеїн – 1 мг/л), уротропін – інгібітор корозії.

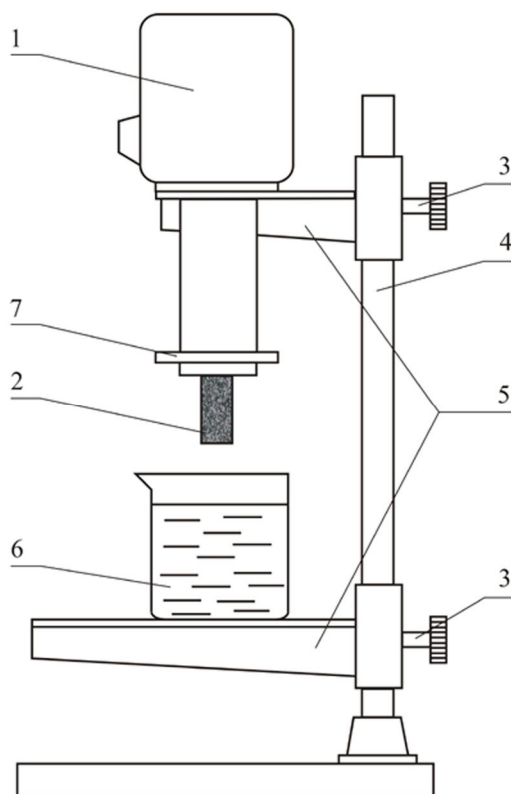


Рисунок 12.1 - Схема корозиметра:

1 - електродвигун; 2 - зразок; 3 - гвинт; 4 - штатив; 5 - кронштейн;  
6 - склянка; 7 - фторопластове кільце

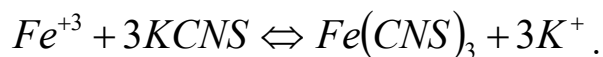
Циліндричний зразок зі сталі зачистити наждаковим папером, знежирити спиртом або ацетоном. Для запобігання появи жирових забруднень на поверхні зразка взяти його за допомогою фільтрувального папера.

Налити воду в склянку ємністю 0,6–0,8 л, додати 2 краплі оцтової кислоти  $CH_3COOH$ . Зразок занурити у воду так, щоб рівень її був вище нижнього торця фторопластового кільця. У такому положенні гвинт на стояку штатива, по якому переміщається кронштейн зі склянкою, щільно затиснути. Відразу натиснути кнопку ПУСК. Зразок обертається в досліджуваній воді протягом

часу, заданого викладачем (5–30 хв). Після закінчення натиснути кнопку СТОП і досліджувати розчин, що утворився, на вміст іонів (яких?), які перейшли в нього в результаті корозії сталевго зразка під впливом розчиненого кисню в слабокислomu середовищі ( $pH = 4$ ).

Написати рівняння реакцій анодного і катодного процесів корозії. Яка речовина в даному процесі виконує роль катода? Макро- чи мікрогальванічні елементи (пари) сприяють протіканню корозійних процесів? Розрахувати за рівнянням Нернста значення окислювально-відновного потенціалу сталі в досліджуваному розчині і на підставі його значення пояснити, чому корозія в даному випадку протікає з кисневою деполяризацією, а не з водневою.

Аналіз розчину на вміст заліза провести на фотоколориметрії тiоціанометрическим методом. Для цього іони  $Fe^{+2}$ , які утворилися в результаті корозії сталевго зразка, окислити персульфатом амонію  $(NH_4)_2S_2O_8$  до  $Fe^{3+}$  і додати в сильнокислomu середовищі тiоціанат калію. У результаті утвориться тiоціанат заліза, забарвлений у червоний колір, відповідно до рівняння



Чи буде інтенсивність фарбування пропорційна концентрації іонів заліза (III) у розчині? Чому? Концентрацію іонів і заліза (III) потім визначити в допомогою калібровочної кривої (рис. 12.2).

Виконання аналізу розчину на вміст іонів заліза здійснити в такій послідовності. У мірну колбу ємкістю 500 мл відібрати 50 мл досліджуваної води. Якщо інтенсивність фарбування тiоціаната заліза перевищує чутливість фотоколориметра, то можна взяти менше досліджуваної води. Довести об'єм в колбі до мітки дистильованою водою; потім додати 1 мл хлоридної кислоти; додати кілька кристалів персульфату амонію  $(NH_4)_2S_2O_8$  і перемішати. Після цього додати 1 мл тiоціаната калію KSCN і перемішати. Одночасно виміряти оптичну щільність контрольної проби, приготовленої на дистильованій воді з додаванням тих же реактивів. Після цього виміряти оптичну щільність

досліджуваного розчину. Одержавши показання приладу, знайти шукану концентрацію іонів заліза (III), мг/л, за калібрувальною кривою.

Швидкість корозії вуглецевої сталі знаходимо за формулою

$$III = Vna / S \cdot \tau ,$$

де  $n$  - коефіцієнт, що залежить від ступеня розведення досліджуваної проби води;

$a$  - концентрація іонів заліза (III), визначена за калібрувальною кривою, г/л;

$S$  - площа поверхні зразка, м<sup>2</sup>;  $V$  об'єм розчину, л;  $\tau$  - час, год.

№	V, 0,001 мг/мл	C, мг/л	T, %	D=Lg(1/T)
1	0,5	0,02	96	0,018
2	2	0,2	91	0,042
3	5	0,5	85	0,07
4	10	1	68	0,168
5	20	2	46	0,347

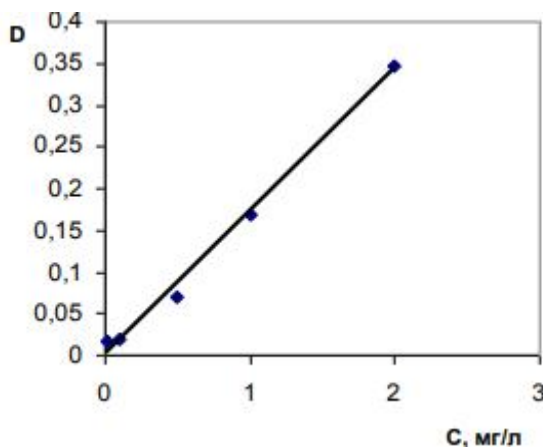


Рисунок 12.2 – Калібрувальний графік визначення концентрації іонів заліза у досліджуваному розчині

Отримані дані занотовують у лабораторний журнал. Роблять висновки про корозійну тривкість досліджуваних матеріалів і ефективність інгібіторів корозії.



### Контрольні питання

1. Який механізм протікання (хімічний чи електрохімічний) має місце при корозії досліджуваного зразка?
2. Чи може залізо пасивуватися в таких умовах?
3. Який спосіб захисту стали ви могли б запропонувати, щоб запобігти корозії зразка?
4. Що таке «десятибальна шкала корозійної стійкості»? Яке її практичне застосування?

### Лабораторна робота 13 Визначення активного оксиду кальцію у вапні

#### Самостійна підготовка

Засвоїти поняття і визначення: найважливіші сполуки кальцію і магнію, оксид і гідроксид кальцію, добування гашеного вапна.

#### Виконати вправи

1. Поясніть, чому вапно при довгому зберіганні втрачає свої властивості? Напишіть рівняння відповідної реакції.
2. При прожарюванні 5 г вапна, яке вміщує домішок  $\text{CaCO}_3$ , утворилося 140 мл газу (за н.у.). Скільки відсотків  $\text{CaCO}_3$  вміщувало вапно?
3. Напишіть рівняння реакції між негашеним вапном і хлоридною кислотою. Розрахуйте, якій кількості вапна відповідає 1 мл 1 М розчину хлоридної кислоти.

#### Робота в лабораторії

**Дослід.** Вміст активного оксиду кальцію  $\text{CaO}$  у вапні визначають титруванням 1 М розчином хлоридної кислоти.

Зважують 1 г розтертого в ступці вапна, вміщують у конічну колбу місткістю 250 мл, додають 150 мл кип'яченої дистильованої води і декілька скляних намистинок або шматочків скляної трубки, закривають лійкою і нагрівають 10 хвилин. Суміш не повинна кипіти! Потім колбу охолоджують.

Стінки лійки і колби змивають дистильованою водою, додають 2–3 краплі розчину фенолфта-леїну (розчин має стати рожевим). Бюретку заповнюють розчином 1 М хлоридної кислоти і повільно при постійному збовтуванні титрують вміст конічної колби хлоридною кислотою до повного знебарвлення. Титрування буде закінчено, якщо через 5 хвилин не з'явиться рожеве забарвлення розчину в конічній колбі. Відмічають кількість мілілітрів кислоти, яка була витрачена на титрування.

#### Розрахунки по визначенню активного оксиду кальція

1. Розраховують, скільки HCl міститься в об'ємі розчину кислоти, витраченої на титрування:

в 1 000 мл 1 М розчину HCl міститься 36,5 г HCl в  $V_{\text{мл}}$  1М розчину HCl міститься  $m(\text{HCl})$ , г

$$m(\text{HCl}) = \frac{36,5 \cdot V}{1000}.$$

2. За рівнянням реакції між вапном і хлоридною кислотою знаходять кількість CaO, яка відповідає розрахованій кількості HCl:

73 г (2моль) HCl – 56 г (1моль) CaO  $m(\text{HCl})$  –  $z$ ;

$$z = \frac{m(\text{HCl}) \cdot 56}{73}.$$

3. Знаходять масову частку (%) CaO у вапні, наважка якого дорівнює  $m_{\text{вап.}}$ .

$$\begin{aligned} m_{\text{вап.}} &= 100\% \\ m(\text{CaO}) &= \omega; \\ \omega &= \frac{m(\text{CaO})}{m_{\text{вап.}}} \cdot 100\%. \end{aligned}$$

Масову частку CaO можна розрахувати й безпосередньо, враховуючи, що 1 мл 1 М розчину HCl відповідає 0,028 г CaO;

$$\omega = \frac{V \cdot 0,028}{V_{\text{вап.}}} \cdot 100\%.$$

### Контрольні питання

1. Які реакції проходять при твердінні вапневих розчинів?
2. Присутність яких речовин зменшує в'язучі властивості вапна?
3. Чи можливе використання досліджуваного вапна (як в'язучого), коли відомо, що вміст активного оксиду кальцію повинен бути більш ніж 60 %?

### Лабораторна робота 14 Порівняння різних видів каталізу

**Мета роботи.** На прикладі реакції каталітичного розкладання пероксиду гідрогена розібратися в основних закономірностях ферментативного, хімічного і фотохімічного каталізу і зіставити ці типи каталізу за ефективністю.

### Техніка безпеки

1. При роботі з пероксидом водню обережно, інакше ураження шкіри.
2. Не дивіться на УФ-лампу, неробоча частина лампи повинна бути прикрита непрозорим матеріалом.

### Вихідна інформація

Молекулярна маса каталази – 250 000.

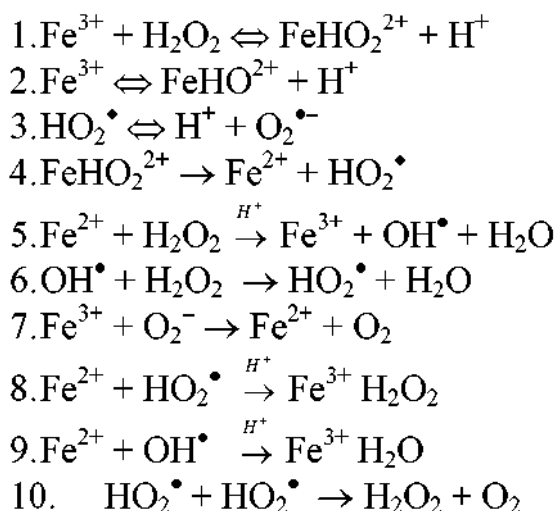
Молекула каталази складається з чотирьох субодиниць, кожна з яких містить гем, пов'язаний з поліпептидним білковим ланцюгом.

При високих концентраціях пероксиду водню спостерігається інгібування реакції субстратом. Залежність швидкості від концентрації субстрату в цьому випадку проходить через максимум.

Один з ймовірних механізмів розкладання  $\text{H}_2\text{O}_2$ , при каталізі  $\text{Fe}^{3+}$ .

Механізм включає в себе оборотні (1–3) і незворотні (4–10) стадії.

Необоротні стадії: ініціації (4), продовження ланцюга (5–7) і обриву ланцюга (8–10). Залежно від умов протікання процесу домінує та чи інша стадія продовження / обриву ланцюга.



Ця реакція відноситься до іон-радикально-ланцюгових реакцій. Про ланцюговому механізмі реакції свідчить висока чутливість до домішок. Серед проміжних речовин реєструються іони двовалентного заліза. Швидкість реакції залежить від іонної сили розчину, що підтверджує істотну роль іонів в механізмі реакції.

Незважаючи на складний механізм, формальний порядок реакції по  $\text{H}_2\text{O}_2$  в досить широкому діапазоні умов близький до першого, і відповідна кінетична константа може бути розрахована з експериментальних даних з використанням рівняння

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t}.$$

#### Контроль концентрації $\text{H}_2\text{O}_2$

Перманганатометричний метод. Беруть 10 мл досліджуваного розчину. Розводять дистильованою водою в мірній колбі до 100 мл. Відбирають 10 мл і титрують 0.1 н розчином  $\text{KMnO}_4$  до появи рожевого забарвлення, не зникає протягом 30 с. Проводять не менше трьох титрування.

$$T_{\text{KMnO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2} = 0,001701; E_{\text{KMnO}_4} = 31,608.$$

## Робота в лабораторії

Робота включає в себе наступні основні етапи: вивчення кінетики реакції розкладання перекису водню, що каталізується

- ферментом каталази;
- іоном  $\text{Fe}^{3+}$ ;
- ультрафіолетовим випромінюванням;
- гетерогенним каталізатором ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

У всіх випадках використовується Волюметричний метод.

### Волюметричне установа

Кінетика розкладу перекису водню вивчається за обсягом виділилися кисню за допомогою Волюметричне установа, схематично зображеної на рисунку 14.1.

Перед проведенням вимірів необхідно ретельно перевірити герметичність системи. Для цього за допомогою вирівнюючої склянки встановити рівень рідини в бюретці на нульову позначку, закрити кран, опустити зрівняльну склянку і переконатися, що рівень рідини не змінюється протягом хоча б 15 хвилин. Якщо рівень «повзе», необхідно знайти і усунути протікання.

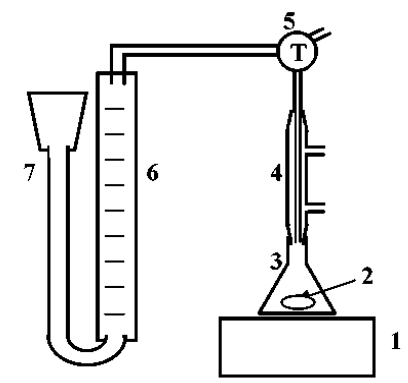


Рисунок 14.1.– Волюметричне установа:

- 1 – магнітна мішалка, 2 – якор в тефлоні, 3 – колба для проведення реакції,  
4 – холодильник, 5 – триходовий кран, 6 – волюметрична бюретка,  
7 – вирівнююча склянка

Всі відліки за шкалою газометричної бюретки видліковуються при однаковому рівні рідини в бюретці і зрівняльній склянці. Для цього при кожному відліку необхідно піднести склянку до шкали і домогтися вирівнювання рівнів. Оскільки відлік потрібно робити швидко, доцільно попрактикуватися в цьому до початку роботи.

Концентрація вихідного пероксиду гідрогену може змінюватися протягом семестру. Тому її необхідно контролювати.

### Каталізатор – каталаза

Вивчається залежність кінетики реакції від концентрації пероксиду гідрогену.

Концентрації розчинів каталази і пероксиду гідрогену вказує викладач. Нижче як приклад описаний один з можливих варіантів.

Концентрація розчину каталази у всіх дослідах незмінна – 1  $\mu$  моль/л. Для роботи знадобиться 25 мл розчину.

Початкова концентрація каталази в реагує системі теж однакова  $\sim 0.06 \mu$  моль/л.

Всього необхідно отримати 8 кінетичних кривих  $V(t)$ . Концентрації і обсяги розчинів наведені в таблиці.

№ досліда	1	2	3	4	5	6	7	8
Конц. $H_2O_2$ (%)	0.5	1	2	3	4	15	30	4
$V H_2O_2$ (мл)	120	60	30	20	15	15	15	15
$V$ каталазы (мл)	8	4	2	1.3	1	1	1	1

1. Ретельно промийте колбу хромової сумішшю.
2. Перевірте герметичність системи.
3. Підготуйте все необхідне для приготування розчинів пероксиду водню необхідної концентрації.

4. Приготуйте розчин каталази 6 мг/25 мл. Каталазу беруть для приготування розчину з морозильної камери, в ході зважування вона зберігається

на льоду, відразу після взяття навішування повертається в морозильну камеру. Приготований розчин слід зберігати на льоду або в холодильнику.

5. Налийте в колбу перший розчин пероксиду водню. Швидко додайте каталазу і виставте рівень рідини в бюретці на нульову позначку. Увімкніть секундомір. Вимірювання обсягу виділився кисню проводите кожну хвилину до вичерпання обсягу бюретки (100 мл) або до зупинки реакції.

6. Аналогічно проведіть вимірювання для розчинів № 2–7.

7. Залишок розчину каталази помістіть на 10 хв в киплячу водяну баню. Охолодіть до кімнатної температури.

8. Проведіть дослід № 8.

9. Побудуйте на одному графіку все кінетичні криві.

#### Каталізатор – УФ-випромінювання

Експеримент виконується в кварцовою колбі. Кварцова колба – тендітна і дорога річ, яка вимагає дбайливого звернення!

Волюметричне установка збирається на джерелі ультрафіолетового випромінювання.

1. кварцовий колбу промити хромовою сумішшю і кілька разів дистильованою водою.

2. Налити в колбу 120 мл дистильованої води і під'єднати її до приладу.

3. Ретельно перевірити герметичність системи.

4. За допомогою шприца ввести в колбу 4 мл 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

5. Встановити рівень рідини в бюретці на нульовій позначці.

6. Включити УФ-лампу. Одночасно з запалюванням лампи помітити час.

7. Відлік обсягу виділився кисню (V) проводити кожні 5 хвилин протягом 90 хвилин. Результати занести в таблицю.

8. Вимкнути лампу і протягом ще 20 хвилин виробляти відліки кожні 5 хвилин. Ці дані в розрахунки не включаються.

9. Побудувати графік залежності  $V(t)$ .

### Каталізатор – $\text{Fe}^{3+}$

Вивчається залежність кінетики реакції від концентрації пероксиду водню і від рН.

Початкова концентрація  $\text{Fe}^{3+}$  в реагує системі однакова  $\sim 10^{-3}$  моль/л.

Можна використовувати нітрат або перхлорат заліза.

Іони  $\text{Cl}^-$  і  $\text{SO}_4^{2-}$  утворюють з іонами заліза комплекси.

Вихідний розчин  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  40 мг / л готується один раз на весь семестр.

Всього необхідно отримати 6 кінетичних кривих  $V(t)$ . Обсяги розчинів вказані в таблиці.

№ досліда	1	2	3
Конц. $\text{H}_2\text{O}_2$ (%)	1	2	4
$V \text{H}_2\text{O}_2$ (мл)	6	3	1
$V \text{p-ра Fe}(\text{NO}_3)_3$ (мл)	4	2	1

1. Ретельно промийте колбу.
2. Перевірте герметичність системи.
3. Підготуйте все необхідне для приготування розчинів пероксиду водню необхідної концентрації.
4. Налийте в колбу перший розчин пероксиду водню. Швидко додайте розчин  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  і виставте рівень рідини в бюретці на нульовий відмітці. Увімкніть секундомір. Вимірювання обсягу виділився кисню проводите кожну хвилину до вичерпання обсягу бюретки (100 мл) або до зупинки реакції.
5. Аналогічно проведіть вимірювання для розчинів № 2–3.
6. Повторіть вимірювання, довівши рН розчинів  $\text{H}_2\text{O}_2$  до 1 концентрованою азотною кислотою.
7. Побудуйте всі кінетичні криві на одному графіку.

### Гетерогенний Каталізатор

1. Волюметричне установка збирається на магнітній мішалці.
2. Вивчається залежність кінетики реакції від природи і ступеня дисперсності гетерогенного каталізатора.
3. Всього необхідно отримати 6 кінетичних кривих  $V(t)$ .



4. Для проведення реакції береться такий обсяг пероксиду водню, щоб при повному протіканні реакції виділилося не менше 200 мл  $O_2$ . Концентрація розчину вказується викладачем.

1. Ретельно промийте колбу.

2. Перевірте герметичність системи.

3. Приготуйте розчин пероксиду водню необхідної концентрації.

4. Кожен з двох дисперсних гетерогенних каталізаторів (наприклад,  $MnO_2$  і  $Fe_2O_3$ ) розсійте на три фракції за допомогою сит, зазначених викладачем.

5. Навішування каталізатора однакова у всіх дослідах (вказується викладачем). Всього потрібно взяти шість навесок каталізаторів.

6. Налийте в колбу розчин пероксиду гідрогену. Увімкніть магнітну мішалку і встановіть невеликі обороти, достатні для підтримки каталізатора в підвішеному стані. Додайте в колбу першу наважку каталізатора, швидко встановіть нульовий рівень і включіть секундомір. Вимірювання обсягу кисню, який виділився проводьте кожну хвилину до вичерпання обсягу бюретки (100 мл) або до зупинки реакції.

7. Проведіть аналогічні вимірювання для інших навесок каталізаторів.

8. Побудуйте всі кінетичні криві на одному графіку.

### Оцінка величини енергії активації

Для визначення енергії активації преба оцінити швидкість протікання хімічного процесу при двох температурах ( $T_1$  і  $T_2$ ).

1. Для кожного з дослідів побудувати графіки залежності зміни об'єму від часу. Провести дотичні до кривих на початку і в середині реакції. По тангенсу нахилу цих дотичних по вісі часу умовно оцінити значення швидкості протікання реакції для заданих умов, взяти середнє значення для кожного досліда:

$$V_{cp} = \Delta V / \Delta t.$$

2. Знайти значення енергії активації для термічного та каталітичного

розкладення перексида гідрогена, а також в умовах дії каталітичної отрути  $C_2H_5OH$  по приведенній формулі:

$$\Delta E_a = R \cdot T_1 T_2 / (T_1 - T_2) \cdot \ln (V_1 / V_2),$$

де  $R$  – газова постійна,  $E_a$  – енергія активації хімічної реакції розкладення гідрогену,  $T_1$  і  $T_2$  – абсолютні температури проведення процесу розкладу пероксиду гідрогена,  $V_1$ ,  $V_2$  – швидкості хімічної реакції для процесу розкладення гідрогену при цих температурах відповідно.

3. Порівняти енергії активації реакції розкладення перексида гідрогена в присутності і в відсутності каталізатора. Поясніть його роль.

4. Сформулюйте висновок про вплив каталізатора на швидкість і енергію активацію хімічної реакції. Яка роль каталітичної отрути?

Результати дослідів привести в таблицю 14.1.

Таблиця 14.1 – Результати дослідів

№пп досліда	Час, хвилини	Показання бюретки	Об'єм оксигену( $cm^3$ )	Швидкість реакції ( $cm^3 \times x \cdot v^{-1}$ )	$T^\circ C$

#### Контрольні питання

1. Основні види каталізу.
4. Основні положення теорії ферментативного каталізу.
5. Основні стадії гетерогенного каталізу.
6. Основні стадії ланцюгових реакцій.

## СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Бєсков В. С. Загальна хімічна технологія / В. С. Бєсков. – М. : Академкнига, 2005.
2. Соколов Р. С. Хімічна технологія / Р. С. Соколов. – М. : Владос, 2000.
3. Кутєпов А. М. Загальна хімічна технологія / А. М. Кутєпов, Т. І. Бондарєва, М. Г. Беренгартен. – М. : Вища школа, 1990.
4. Загальна хімічна технологія / під ред. І. П. Мухленова. – М. : Вища школа, 1984.
5. Реутов О. А. Органічна хімія / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутін. – М. : Біном, 2006.
6. Грошев А. П. Технічний аналіз / А. П. Грошев. – М. : Госхіміздат, 1958.

*Виробничо-практичне видання*

## МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

до виконання лабораторних робіт  
з навчальної дисципліни

### **ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ХІМІЧНИХ РЕЧОВИН І МАТЕРІАЛІВ**

*(для студентів I курсу денної та заочної форм навчання другого  
(магістерського) рівня вищої освіти  
за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія)*

Укладачі : **НЕСТЕРЕНКО** Сергій Вікторович,  
**МУРАЄВА** Ольга Олексіївна,  
**ЗАЙЦЕВА** Інна Сергіївна,  
**ПАНАЙОТОВА** Тетяна Дмитрівна

Відповідальний за випуск *Г. І. Гуріна*

*За авторською редакцією*

Комп'ютерне верстання *І. В. Волосожарова*

План 2020, поз. 114 М.

---

Підп. до друку 12.08.2020. Формат 60 × 84/16.

Друк на ризографі. Ум. друк. арк. 3,5.

Тираж 50 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач :

Харківський національний університет  
міського господарства імені О. М. Бекетова,  
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002.

Електронна адреса : [rectorat@kname.edu.ua](mailto:rectorat@kname.edu.ua)

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи :

ДК № 5328 від 11.04.2017.